

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**AZ OKTAKARBONIL-DIKOBALT EGY- ÉS
KÉTELEKTRONOS REAKCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA
ÚJ MODELLEKEN**

TUBA RÓBERT

Témavezető:

DR. UNGVÁRY FERENC

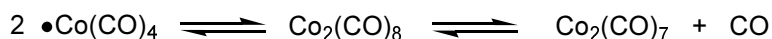
egyetemi tanár

**Veszprémi Egyetem
Szerves Kémia Tanszék**

2002

I. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

Az oktakarbonil-dikobalt számos katalitikus és sztöchiometrikus reakció prekursora. A különböző szubsztrátumok és reagensek aktiválása ezekben a reakciókban az oktakarbonil-dikobaltból kis egyensúlyi reakcióban képződő egy- és kételektronos tetrakarbonil-kobalt és heptakarbonil-dikobalt intermediereken keresztül valósul meg:



A bemutatott intermedierek kémiai viselkedésének tanulmányozásához először kísérleteket végeztem a tetrakarbonil-kobalt gyök megfogására különböző kereskedelmi forgalomban beszerezhető szabad gyökökkel. A reakciókban képződő termékek izolálásával, jellemzésével és képződésük kinetikai vizsgálatával próbáltam javaslatot tenni a reakciók lefutására. További kísérletek történtek az etil-diazoacetát - mint közismert, kereskedelmi forgalomban beszerezhető karbén prekursor - és oktakarbonil-dikobalt reakciójának tanulmányozására. A kutatómunka célja, új környezetbarát katalitikus szintézisek felderítése és a reakcióintermedierek izolálása, jellemzése és kémiai viselkedésének tanulmányozása volt.

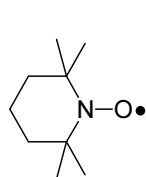
II. ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A levegőérzékeny anyagokkal végzett preparatív munkát, és a kinetikai méréseket Schlenk-technika¹ alkalmazásával szén-monoxid és argon atmoszférában végeztem. Az alkalmazott szénhidrogén oldószereket ismert eljárással víz- és peroxidmentesítettem, majd szén-monoxid vagy Ar atmoszférában desztilláltam, és levegőtől ill. fénytől elzárva tároltam. A reakciótermékek azonosítása különböző analitikai módszerekkel történt (C, H, N, Co analízis, IR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR, GC, GC-MS, egykristály Röntgen diffrakciós spektroszkópia). A reakció termékeinek izolálását ismert eljárások alapján végeztem. A kobalt karbén komplexek izolálására általam kidolgozott, levegőre és hőre érzékeny anyagok esetén is jól alkalmazható oszlopkromatográfiás módszert alkalmaztam. A gáztérfogatváltozással járó reakciók követésére termosztált gázbürettát használtam. Az *in situ* IR felvételeket és kinetikai vizsgálatokat 1-50 bar szén-monoxidnyomáson készítettem.

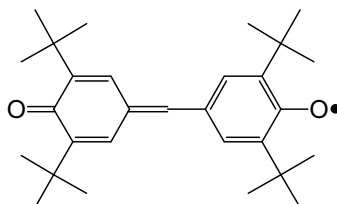
¹ D. F. Shriver, *The manipulation of Air-sensitive Compounds*, R. E. Krieger Publ. Co.: Malabar, Florida. (1982).

III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

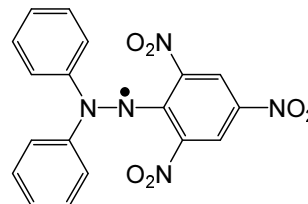
1. Oktakarbonil-dikobalt szénhidrogén oldatban enyhe reakció körülmények között szén-monoxid felszabadulás kíséretében lép reakcióba a 2,2,6,6-tetrametil-piperidil-1-oxil (Tempo), Galvinoxil (G•) és 2,2-difenil-pikril-hidrazinil (P•) szabad gyökökkel. Mindhárom esetben a reakció különböző típusú kobalt vegyületek képződéséhez vezet jellegzetes kinetikai viselkedéssel.



2,2,6,6-tetrametil-piperidil-1-oxil
(Tempo)

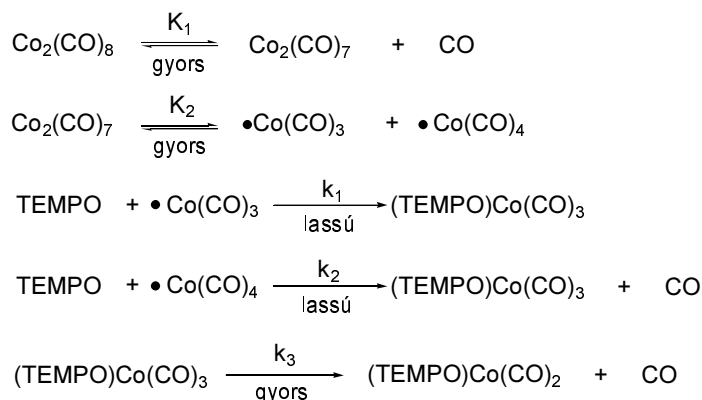


galvinoxil (G•)



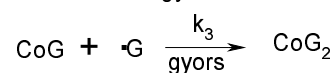
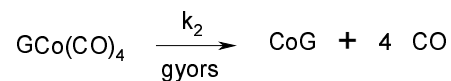
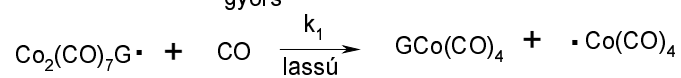
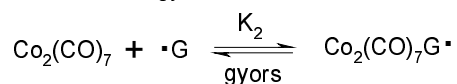
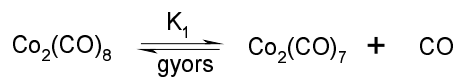
2,2-difenil-pikril-hidrazinil (P•)

- 1.1 A TEMPO és oktakarbonil-dikobalt reakciójában (TEMPO)Co(CO)₂ komplex képződik. A komplex képződésének kezdő reakciósebessége első rend szerint függ a TEMPO, egyketted rend szerint függ az oktakarbonil-dikobalt és negatív egyketted rend szerint függ a szén-monoxid kezdeti koncentrációjától. E kinetikai tapasztalat az alábbi mechanizmussal írható le:



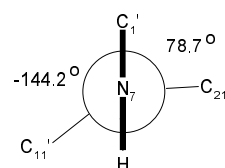
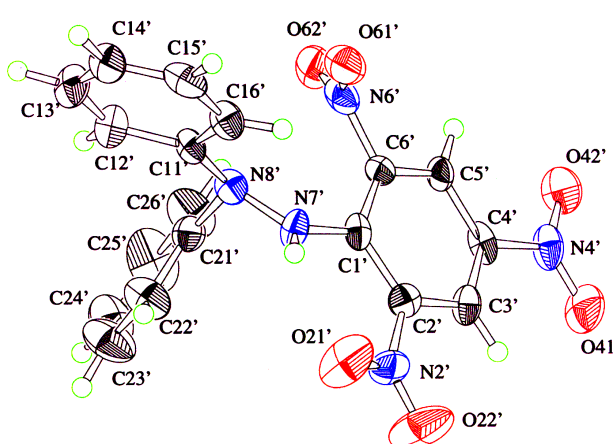
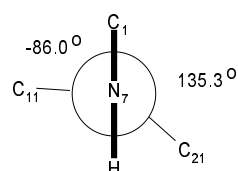
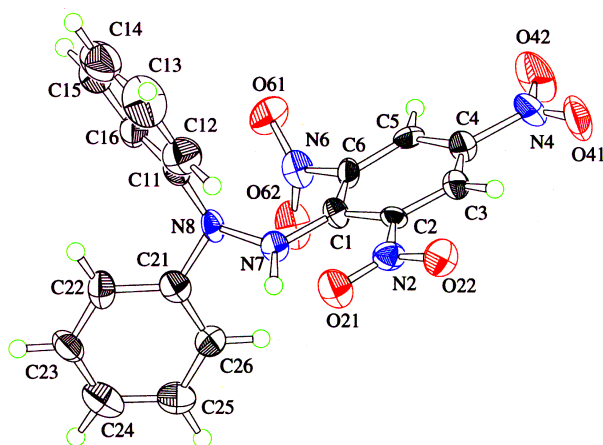
$$k_1(15^\circ\text{C}) = 6,99 \pm 0,36 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

- 1.2. A galvinoxil és oktakarbonil-dikobalt reakciójában Co(II)(G)₂ só képződik. A termék képződésének kezdeti sebességét első rend szerint befolyásolja a galvinoxil és az oktakarbonil-dikobalt koncentrációja, ugyanakkor a szén-monoxid koncentrációjának változása nincs hatással a termék képződésének sebességére. A megállapított kísérleti eredmények alapján a termék képződésének a részlépései a következő módon képzelhetők el:

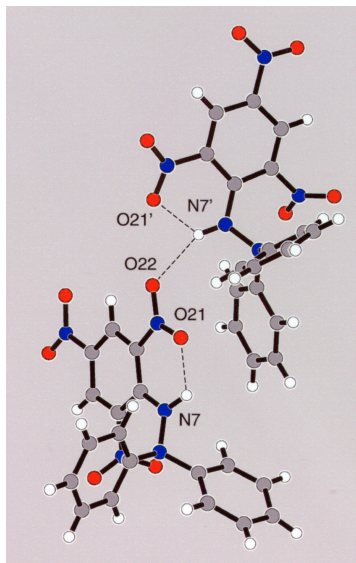


$$k_1(15^\circ\text{C}) = 1,03 \pm 0,07 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

- 1.3. A harmadik kereskedelmi forgalomban beszerezhető szabad gyök a 2,2-difenil-pikril-hidrazinil-hidrát és oktakarbonil-dikobalt reakciójában kobalt(II)hidroxid és egy új eddig nem ismert térszerkezetű, jól kristályosítható 2,2-difenil-pikril-hidrazin képződik.

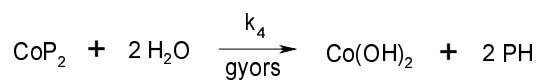
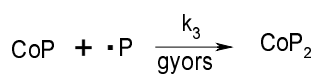
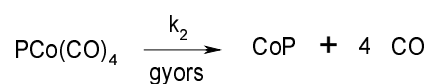
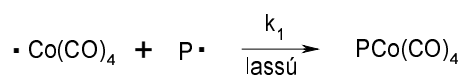
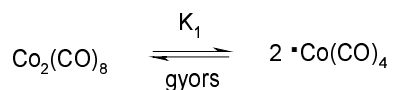


A két 2,2-difenil-pikril-hidrazin konformer röntgendiffrakciós módszerrel megállapított szerkezete.



Hidrogénkötés a 2,2-difenil-pikril-hidrazin konformerek között

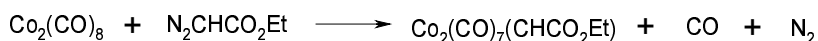
A reakció kezdeti sebessége első rend szerint függ a szabad gyök, egyketted rend szerint függ az oktakarbonil-dikobalt és nullad rend szerint függ a szén-monoxid kezdeti koncentrációjától. A reakció lefutása a tapasztalt kísérleti eredmények birtokában így képzelhető el:



$$k_1(15^\circ\text{C}) = 0,11 \pm 0,0075 \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$$

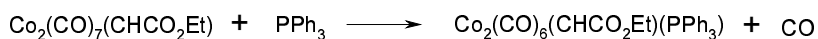
2. Az oktakarbonil-dikobalt és az etil-diazoacetát reakciójában egy és két hídhelyzetű karbénligandumot tartalmazó, szobahőmérsékleten folyadék halmazállapotú kobaltkomplexek képződnek szén-monoxid és nitrogén felszabadulása mellett. A reakcióban kialakuló komplexek oszlopkromatográfiás módszerrel elválaszthatók és tisztán izolálhatók.

- 2.1. Az egy karbénligandumot tartalmazó komplex: $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{CHCO}_2\text{Et})$ (**1**) az oktakarbonil-dikobalt és etil-diazoacetát egy-egy mól arányú reakciójának az eredménye egy mól szén-monoxid és egy mól nitrogén felszabadulás mellett. Az etil-diazoacetátból képződő karbén ligandumot tartalmazó komplex szerkezetére vonatkozó spektroszkópai adatok alapján feltételezhető, hogy a karbénligandum az oktakarbonil-dikobalt valamely hídhelyzetű szén-monoxidjának helyére épült be.



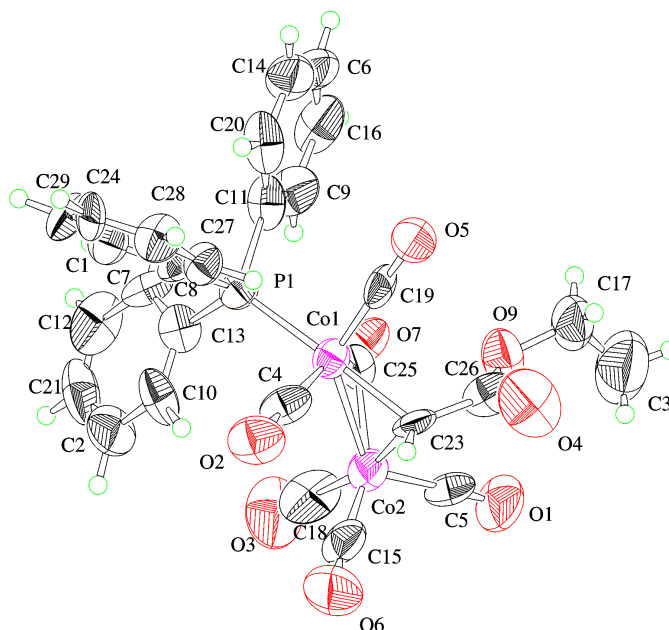
1

- 2.1.1 A $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{CHCO}_2\text{Et})$ komplexből egy mól trifenil-foszfín hatására egy mól szén-monoxid felszabadulás mellett jól kristályosítható $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)$ (**3**) származék képződik. E komplex röntgendiffrakciós vizsgálatának eredménye megerősítette, hogy a karbén ligandum a komplexben hídhelyzetben található. A trifenil-foszfín a karbén ligandumtól a lehető legtávolabb helyezkedik el úgy, hogy a C_{23} és Co_1 valamint P_1 atomok közel egy egyenest alkotnak.



1

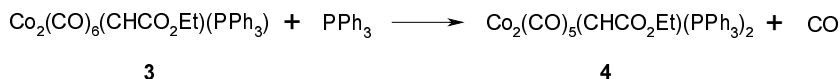
3



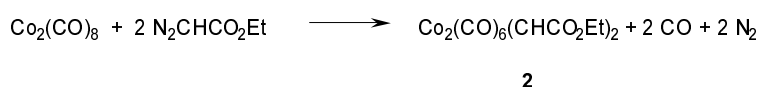
A $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)$ komplex röntgendiffrakciós módszerrel megállapított szerkezete

- 2.1.2. A $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)$ komplex egy mól trifenil-foszfínnal végbevitt reakciójában további szén-monoxid felszabadulása mellett $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)_2$ (**4**) komplex képződik. A komplex szerkezetének

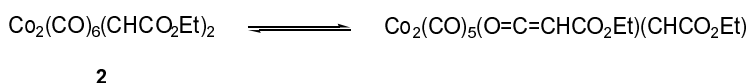
spektroszkópai módszerekkel történő meghatározása alapján feltételezem, hogy a két trifenil-foszfín ligandum külön-külön, egy-egy kobalt atomon helyezkedik el a molekulának egy szimmetria síkot kölcsönözve.



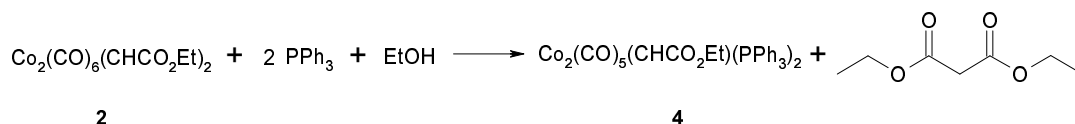
- 2.2. Megállapítottam, hogy etil-diazoacetát és oktakarbonil-dikobalt 2:1 molarányú elegyében egy új narancssárga színű, $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})_2$ (**2**) összetételű komplex állítható elő 2 mól szén-monoxid és 2 mól nitrogén felszabadulásával.



Spektroszkópai vizsgálatokkal igazoltam, hogy a komplexben található mindkét etoxi-karbonil-karbén ligandum hídhelyzetű. Feltételezem, hogy az etoxi-karbonil-karbén és egy szén-monoxid ligandum reverzibilis módon összekapcsolódhat etoxi-karbonil-keténné.

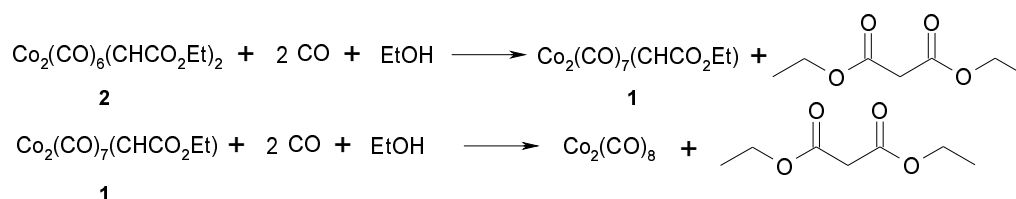


- 2.2.1. A $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})_2$ és két mól trifenil-foszfín reakciójában nem tapasztalható szén-monoxid felszabadulás és a molaránytól függetlenül csak a diszubsztituált egy karbén ligandumot tartalmazó $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)_2$ (**4**) összetételű komplex kialakulása tapasztalható. Ezen összetételből hiányzó karbén és szén-monoxid ligandumok sorsa még ismeretlen. Etil-alkohol jelenlétében végezve a kísérletet azonban megállapítottam, hogy a **4** komplexszel azonos molarányban dietil-malonát képződik, amely termék az általam feltételezett etoxi-karbonil-ketén intermedier és etil-alkohol reakciójából vezethető le.

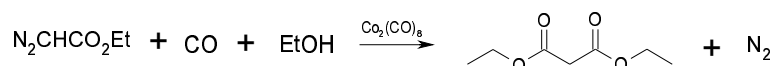


- 2.3. A $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})_2$ komplex szén-monoxid atmoszférában etil-alkohol jelenlétében, szobahőmérsékleten másfél óra alatt teljes mértékben $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{CHCO}_2\text{Et})$ komplexszé és dietil-malonáttá alakul át két mól szén-monoxid felvétele mellett. A képződő $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{CHCO}_2\text{Et})$ vegyület sokkal lassabban, további szén-monoxid felvétellel oktakarbonil-dikobalttá alakul vissza, vele azonos

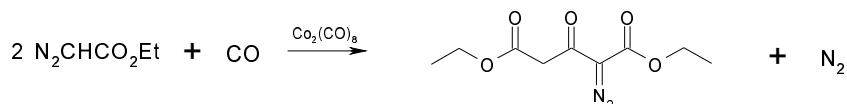
mennyiségű dietil-malonát képződése mellett. Ezek a megfigyelések közvetett módon bizonyítják az etoxi-karbonil-ketén intermedier képződését.



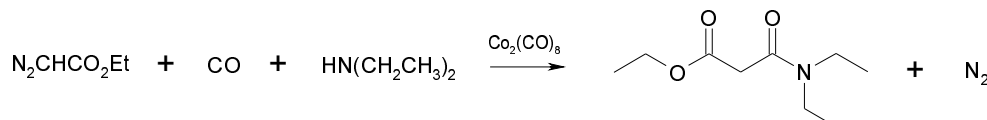
2.4. Megállapítottam, hogy az oktakarbonil-dikobalt katalizálja a dietil-malonát képződését etil-diazoacetátból, szén-monoxidból és etil-alkoholból. A termék képződésének hatásfokát az alkalmazott etil-alkohol felesleg nem befolyásolja, ugyanakkor a reakcióelegy fölött alkalmazott szén-monoxidnyomás a dietil-malonát képződés mértékét növeli.



2.5. Abban az esetben, ha nem alkalmazunk etil-alkoholt, akkor a katalitikus reakcióban a feltételezett etoxi-karbonil-ketén és etil-diazoacetát addíciós reakciójából képződő 2-diazo-3-oxo-pentándisav-dietil-észter képződése tapasztalható:

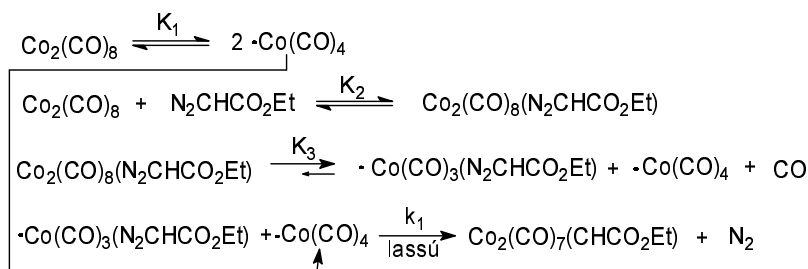


2.6. Az etil-diazoacetátból dietil-amin, szén-monoxid, valamint katalitikus mennyiségű oktakarbonil-dikobalt jelenlétében, n-pentán oldatban *N,N*-dietil-malonamidsav-etilészter észter képződik.



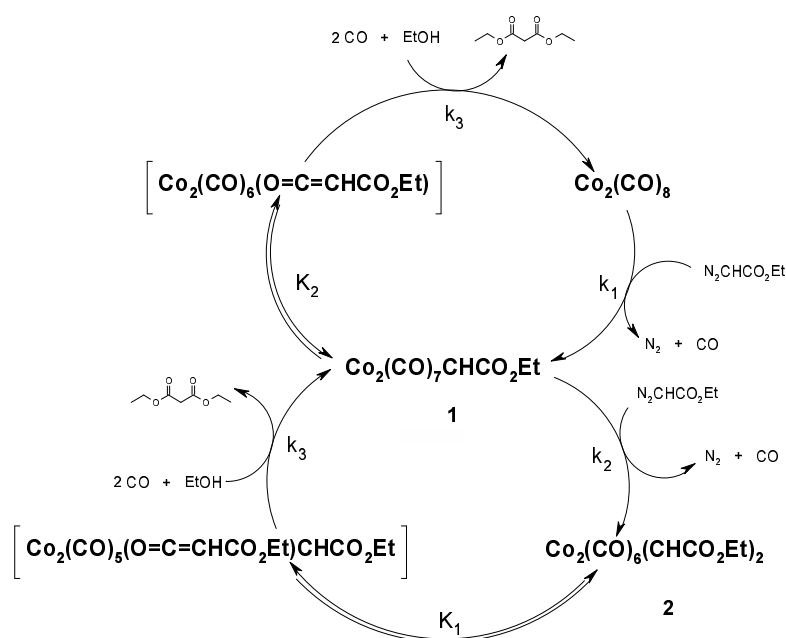
2.7. Az oktakarbonil-dikobalt és etil-diazoacetát reakciójának kinetikai vizsgálata alapján az oktakarbonil-dikobaltra első, az etil-diazoacetátra egyketted, míg a szén-monoxidra negatív egyketted rend adódott. A mért kinetikai rendek alapján az oktakarbonil-dikobalt és etil-diazoacetát reakciójára viszonylag nehéz logikusnak tűnő reakciómechanizmust felírni. Azonban T. L. Brown által az oktakarbonil-

dikobalt és tri-n-butyl-foszfín reakció mechanizmusának mintájára² felírhatók olyan részlépések, amelyekből levezethetők az általam tapasztalt kinetikai rendek.



$$k_1(10^\circ\text{C}) = (4,03 \pm 0,23) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

- 2.8. A feltételezett katalitikus ciklus első lépése az oktakarbonil-dikobalt és etil-diazoacetát reakciója. Ezt követően a képződő **1** komplex reagál egy további etil-diazoacetáttal és ez a reakció eredményezi a **2** komplexet. A **2** komplex egyensúlyi reakcióban a feltételezett pentakarbonil-ketén-komplexxszé alakul át, amely komplexből etil-alkohollal a vélt ketén könnyen eltávolítható és a reakció végtermékeként dietil-malonát és **1** komplex képződik.



A dietil-malonát képződésének feltételezett katalitikus ciklusai.

Az **1** komplex feltételezhetőleg egyensúlyi reakcióban egy hexakarbonil-ketén-komplekszé alakul. Ez az egyensúly etil-alkohol jelenlétében teljes mértékben a ketén-képződés irányába tolható el. Így a reakció oktakarbonil-dikobalt mellett ugyancsak dietil-malonát képződéséhez vezet. A bemutatott kísérleti eredmények birtokában az etoxi-karbonil-ketén képződésének katalitikus ciklusát a dietil-malonát példáján keresztül a bemutatott ábra szemlélteti.

Az elvégzett vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a **2** komplex képződésének sebessége gyorsabb, mint az **1** komplex oktakarbonil-dikobalttá történő visszaalakulás sebessége. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a katalitikus reakció nyitó és záró lépése feltehetőleg az első körön keresztül sztöchiometrikus reakcióban történik, míg a dietil-malonát katalitikus képződése a második reakció körön valósul meg.

IV. A TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK JELENTŐSÉGE

Az oktakarbonil-dikobalt szabad gyökökkel és etil-diazoacetáttal mutatott reakciójának vizsgálati eredményei összhangban vannak azzal a korábbi feltételezéssel, hogy az oktakarbonil-dikobalt számos reakciója a tetrakarbonil-kobalt és heptakarbonil-dikobalt intermediereken keresztül valósul meg.

Az izolált új kobaltkomplexek közül az etoxi-karbonil-karbén-hidas dikobalt karbonil komplexek $[\mu_2\text{-}\{\text{etoxikarbonil(metilén)}\}\text{-}\mu_2\text{-(karbonil)-bis(trikarbonil-kobalt)(Co-Co)}]$ és $[\text{di-}\mu_2\text{-}\{\text{etoxikarbonil(metilén)}\}\text{-bis(trikarbonil-kobalt)(Co-Co)}]$ szén-monoxiddal nagy reaktivitást mutattak. A reakció feltételezhetően a kobalt koordinációs övezetében végbemenő etoxi-karbonil-karbén és szén-monoxid összekapcsolódásával képződő etoxi-karbonil-ketén kialakulásához, majd ez etil-alkohollal vagy dietil-aminnal reagálva a megfelelő malonsav származék képződéséhez vezet.

A bemutatott a sztöchiometrikus reakciók megértése vezetett azok sikeres katalitikus alkalmazásához. Az etil-diazoacetát 1 mol% oktakarbonil-dikobalt jelenlétében, szobahőmérsékleten és szén-monoxid nyomáson lejátszódó reakciója dietil-2-diazo-3-oxo-pentán-dikarboxilát vagy etil-alkohol és dietil-amin jelenlétében a megfelelő malonsav származékok képződéséhez vezet akár 99% hozammal.

A karbén és szén-monoxid addíciós reakciója és ebben a kobalt intermedierek példátlan nagy reaktivitása fontos új szempont lehet a Fischer Tropsch reakció C-C kötés kialakulásának és az alkoholok homologizációs reakcióinak magyarázatában.

A DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ KAPCSOLÓDÓ TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK ÉS ELŐADÁSOK

KÖZLEMÉNYEK:

1. R. Tuba, F. Szeifert, F. Ungváry
Kinetic Investigation of the Reaction of Octacarbonyl Dicobalt with 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
J. Clust. Sci. **9** (1998) 289-294
2. R. Tuba, F. Ungváry
Reaction of octacarbonyldicobalt with the free radicals galvinoxyl and 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl. Attempts to scavenge the tetracarbonylcobalt radical
Inorg. Chim. Acta. **334** (2002) 308-312
3. R. Tuba, F. Ungváry
Octacarbonyl dicobalt-catalyzed selective transformation of ethyl diazoacetate into organic products containing the ethoxycarbonyl carbene building block
J. Mol. Cat. (közlésre elfogadva)

ELŐADÁSOK:

4. M. G. Newton, J. P. Rose, B.-C. Wang, Z.-J. Liub, R. Tuba, F. Ungváry
A New Crystal Modification for Diphenylpicrylhydrazine
XVIIIth IUC Congress and General Assembly, Glasgow, Scotland, Aug 4-13, 1999. Book of Abstracts p. 391. P06.06.017XIV.

A DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ SZOROSAN NEM KAPCSOLÓDÓ EGYÉB TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

5. R. Tuba, L. T. Mika, A. Bodor, Z. Pusztai, I. Tóth, I. T. Horváth
The Mechanism of the Pyridine Modified Cobalt-Catalyzed Hydromethoxycarbonylation of 1,3-Butadiene
Organometallics (közlésre elfogadva)
6. R. Tuba
Combinatorial Catalysis - Homogeneous
Encyclopedia of Catalysis (ed. IT Horvath) Vol. 2. p. 644-699, Wiley, New York (2002)
<http://www.mrw.interscience.wiley.com>
7. Sz. Csihony, H. Mehdi, R. Tuba, L.T. Mika, I.T. Horváth,
Reaction Monitoring in Conventional Green solvents by ReactIR
Green Solvents For Catalysis, Bruchsal, Germany, Oct 13-16, 2002. Book of Abstract, p. 50.
8. R. Tuba, L. T. Mika, A. Bodor, Z. Pusztai, I. Tóth, I. T. Horváth
The Mechanism of the Pyridine Modified Cobalt-Catalyzed Hydromethoxycarbonylation of 1,3-Butadiene
Symposium on green chemistry in Hungary 2nd management committee meeting of cost action D29, Budapest, Hungary, Dec 13-14, (2002)
9. R. Tuba, L. T. Mika, A. Bodor, Z. Pusztai, I. Tóth, I. T. Horváth
The Mechanism of the Pyridine Modified Cobalt-Catalyzed Hydromethoxycarbonylation of 1,3-Butadiene
6th International Symposium on Catalysis Applied to Fine Chemicals, Delft, The Netherlands, April 6-10, (2003)