

Friedel-Crafts-Acylierung von Ferrocen: picoSpin 45 und picoSpin 80

Einführung

Die Friedel-Crafts-Reaktion stellt eine sehr wichtige und breit gefasste Klasse von elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen dar. Bei der Acylierungsreaktion wird unter Verwendung eines Lewis-Säure-Katalysators wie z. B. BF_3 oder AlCl_3 ein Acylkation gebildet, das an den aromatischen Ring angelagert wird. Wichtige Reagenzien für die Acylierung sind Carbonsäurehalogenide, Carbonsäuren, Anhydride und Ketene. Die Alkylgruppe R im Acylierungsreagens kann eine Aryl- oder Alkylgruppe sein. Bei der Acylierung tritt keine R-Gruppen-Umlagerung in eine stabilere Carbokationspezies auf wie bei Friedel-Crafts-Alkylierungsreaktionen, was einen wichtigen Nachteil darstellt, läuft der elektrophile Angriff bei der Acylierung doch über ein Acylium-Ion (d. h. ein Acylkation $\text{RC}=\text{O}^+$) ab. Bei Anhydriden kann Phosphorsäure (H_3PO_4), eine Mineralsäure als Lewis-Säure-Katalysator verwendet werden. Die Acylierung mit Nitrilen (RCN , die sog. *Hoesch-Reaktion*) findet dagegen unter Einsatz von HCl und ZnCl_2 statt.

Für die Acylierung wird ein elektronenreiches aromatisches Ringsystem benötigt und der Ring darf keine elektronenziehenden Substituenten enthalten.

Ferrocen (Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)_2$) ist eine metallorganische Verbindung, bei der ein zentrales Eisenatom (Fe) in einer Sandwich-Struktur zwischen zwei Cyclopentadienylringen sitzt. Die Cyclopentadienylringe sind nach der Hückel-Regel aromatisch: sie sind eben, zyklisch, konjugiert und erfüllen die $4n+2$ -Regel. Aufgrund der hohen Elektronendichte findet die Acylierung von Ferrocen unter milderen Bedingungen statt, wobei eine Phosphorsäure als Säurekatalysator dient. Die Acylgruppe (RCO) ist deaktivierend und sorgt nach der Anlagerung von einer Gruppe pro aromatischen Ring für einen sauberen Abbruch der Reaktion. Die Hauptreaktion findet bei dieser im Mikromaßstab durchgeführten Friedel-Crafts-Acylierungsreaktion von Ferrocen mit Essigsäureanhydrid, bei der eine Phosphorsäure als Lewis-Säure dient, daher unter Beteiligung von Acetylferrocen ($[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$) in der Gegenwart geringer Mengen von Diacetylferrocen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)_2$) statt. Das Reaktionsprodukt wird mittels Flash-Säulenchromatographie im Mikromaßstab isoliert und aufgereinigt.

Säulenchromatographie ist eine von vielen grundlegenden Labormethoden, die in der organischen Chemie gelehrt wird. Die Anwendungsgebiete dieser Methode sind im organischen Syntheselabor aufgrund der hohen Effizienz bei der Trennung und Aufreinigung von Mischungsbestandteilen mannigfaltig. Sie kann sowohl für flüssige und feste Proben als auch für Mischungen aus mehreren Bestandteilen eingesetzt werden. Säulenchromatographie ist im kleinen Maßstab schnell und kostengünstig. Besonders geeignet ist sie zur Trennung von Reaktionsgemischen, die aus Reaktanten, Produkten und Nebenprodukten bestehen.

Chromatographie nutzt die Unterschiede der Polarität und Bindungsstärke aus, die zwischen den Bestandteilen eines Gemisches gegenüber dem Adsorbens der Säule bestehen. Adsorptionsmittel sind Materialien der stationären Phase mit einer großen Oberfläche, an die gelöste Moleküle gebunden werden. Zur Desorption der Moleküle wird ein Lösungsmittel der mobilen Phase verwendet, in dem die desorbierten Moleküle durch die Säule zu einem Sammelkolben transportiert werden. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels gehen auch polare Moleküle, die stärker an die Säule gebunden sind, in Lösung über und werden in der mobilen Phase durch die Säule transportiert. Zwischen der Bindung an die stationäre Phase und der Löslichkeit in der mobilen Phase entsteht ein Gleichgewicht. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels treten polare Moleküle, die stärker an das Adsorbens gebunden sind, in ein Gleichgewicht mit dem Elutionsmittel und werden in der mobilen Phase durch die Säule transportiert. Dieser Prozess folgt dem gleichen Prinzip wie bei der Dünnschichtchromatographie (TLC), Gaschromatographie (GC) und Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC).

Zielsetzung

In diesem Versuch soll in einer säurekatalysierten (85 % H_3PO_4) Friedel-Crafts-Reaktion im Mikromaßstab Acetylferrocen aus Ferrocen und Essigsäureanhydrid synthetisiert werden. Das rohe Reaktionsprodukt wird mittels Filtration isoliert und in einer Kieselgelsäule mittels Flash-Chromatographie aufgereinigt. Bei der Säulentrennung des Gemisches werden zwei Fraktionen gesammelt. Ferrocen (Fraktion 1) wird zuerst mit Hexan eluiert; es bildet in der Säule eine gelbe Bande infolge eines Reagenzüberschusses. Danach wird das Produkt Acetylferrocen (Fraktion 2) mit einem 50:50-Gemisch aus Hexan und Diethylether eluiert.

Die Lösungen aus reinem Ferrocen und Acetylferrocen, isoliertem Rohprodukt und in der Säule aufgereinigtem Reaktionsprodukt werden aufbereitet und mit Thermo Scientific™ picoSpin™ 45 und picoSpin™ 80 NMR-Spektrometern analysiert.

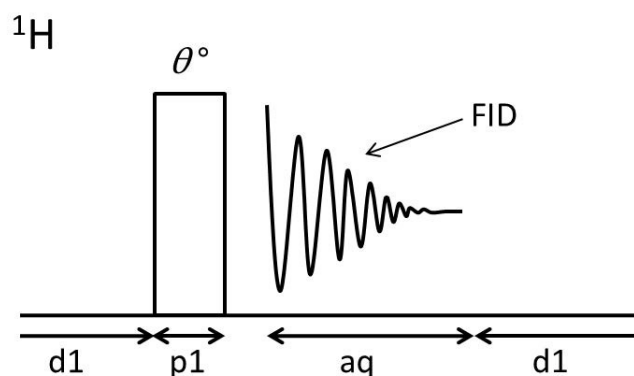
Literaturverweise

Angelehnt an Williamson, K. L.; Minard, R.; Masters, K. M. *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 5th ed., Houghton Mifflin Co., 2007.

Bozak, R. E. Acetylation of Ferrocene *J. Chem. Ed.* 1966, 43, 73.

Pulssequenz

In diesem Versuch verwenden wir einen einzelnen 90° -Standardpuls. Die Relaxationszeit ($d1$) wird so angepasst, dass vor der Mittelung des nächsten FID-Signals eine maximale Signalintensität erhalten wird.



Sequenz: $d1-[P^\circ-aq-d1]_{ns}$
 P° : Anregungswinkel (Flipwinkel)
 FID: Free induction decay
 $d1$: Relaxationszeit (μs) für Spin-Gitter-Relaxation
 $p1$: Impulslänge des HF-Senders (μs)
 aq : Aufnahmedauer (ms)
 ns : Anzahl der Messungen (einzelne FIDs)

Verfahren und Analyse

Dauer: 3 bis 3,5 Stunden

Schwierigkeitsgrad: Mittel

Probe: Ferrocen, Acetylferrocen

Geräte/Materialien:

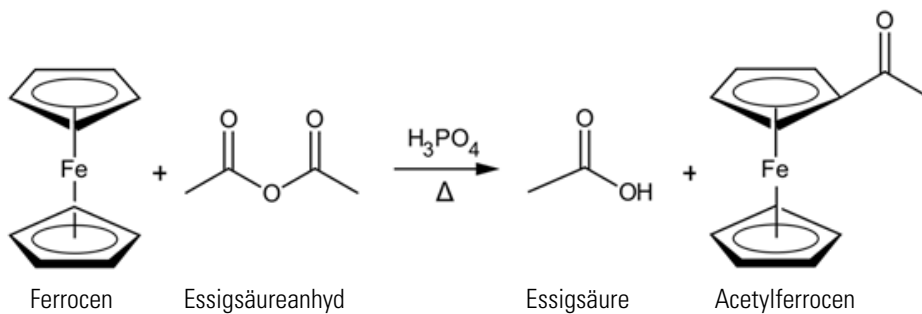
- picoSpin 45 oder picoSpin 80
- Ferrocen ($C_{10}H_{10}Fe$)
- Essigsäureanhydrid ($C_4H_6O_3$)
- Phosphorsäure
- Hexan
- Diethylether
- Dichlormethan
- NMR-Lösungsmittel: $CDCl_3$ mit 1 % TMS
- NMR-Lösungsmittel: Aceton- d_6 mit 1 % TMS
- Reagenzglas (13 x 100 mm)
- Kieselgel (230-425 Mesh) oder Aluminiumoxid
- Konische Neoprenmanschette
- Pipettierball
- Polypropylen-Trichter
- Wägebapier/-schiffchen
- Wattestäbchen/-bauschk
- Hirsch-Trichter
- Filterpapier
- pH- oder Lackmuspapier
- Ringständer, Ringklemme, Eisenring
- 25-ml-Vakuumkolben
- Septumstopfen
- Mehrere Bechergläser der Größen 10, 25 und 50 ml
- Mnova NMR Processing Suite

Friedel-Crafts-Acylierung von Ferrocen: picoSpin 45 und picoSpin 80

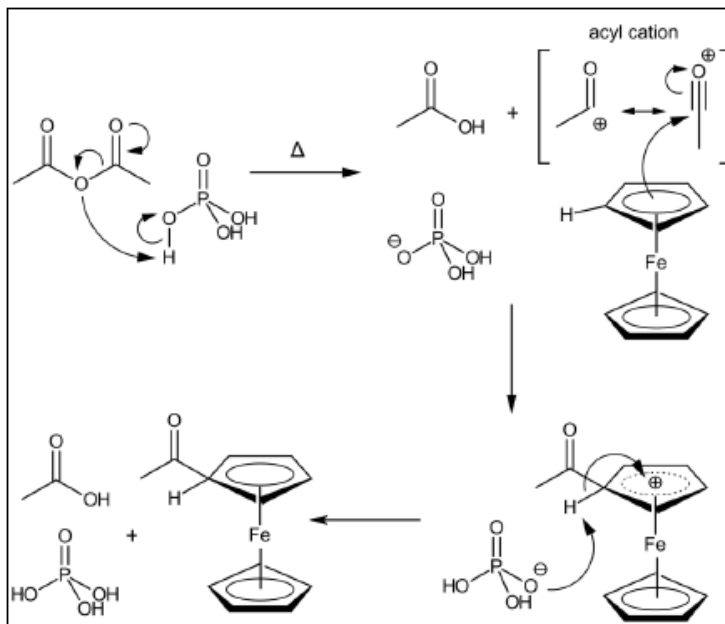
Verfahren und Analyse

- Mehrere 7-ml-Fläschchen mit PTFE Kappe
- 1-ml-Polypropylenspritzen
- 22-G-Dispensiernadeln mit stumpfer Spitze
- Pasteurpipette
- picoSpin-Zubehörsatz:
- Portstopfen
- Spritzenportadapter
- Ablaufschlaucheinheit

Reaktion



Mechanismus



Physikalische Daten

Substanz	FM (g/mol)	Menge	Smp (°C)	Sdp	Dichte (g/ml)
Ferrocen	186,04	180 mg	172,5		1,107
Essigsäureanhydrid	102,09	10 µl	73,1	139,8	1,08
Phosphorsäure (H ₃ PO ₄), 85 %	98	150 mg			1,88
Acetylferrocen	228,07		81-8		
Hexan	86,18	10-15 ml	-95	68-69	0,655
Diethylether	74,12	10-15 ml	-116,3	34,6	0,7134
Dichlormethan	84,93	2 ml	-96,7	41	1,33
Chloroform-d (CDCl ₃) mit 1 % TMS	120,384	1 ml	-64	61	1,50
Chloroform ^a	119,38	1 ml	-82,3	61,2	1,48
Aceton	59,08	1 ml	-95	56	0,791
Aceton-d ₆ (Ac-d ₆) mit 1 % TMS ^a	64,12	1 ml	-94	56	0,872

^a Optionale NMR-Lösungsmittel

Sicherheitshinweise



HINWEIS Stellen Sie sicher, dass alle Personen, die dieses System bedienen sollen, vorher die Anleitung zu Standort und Sicherheit gelesen haben.

Versuchsablauf

Durchführung der Reaktion

1. Geben Sie 184 mg Ferrocen in ein 13 x 100 mm Reagenzglas.
2. Geben Sie 0,70 ml (0,76 mg) Essigsäureanhydrid zu.
3. Geben Sie 0,2 ml (340 mg) 85%ige Phosphorsäure zu.
4. Verschließen Sie das Röhrchen mit einem Septum, in dem eine leere Spritzennadel steckt.
5. Erhitzen Sie das Reaktionsröhrchen in einem Dampfbad oder in einem Becherglas mit heißem Wasser.
6. Schütteln Sie das Gemisch, um das Ferrocen aufzulösen.
7. Erhitzen Sie das Gemisch nach dem Auflösen weitere 10 Minuten lang und kühlen Sie das Röhrchen dann gründlich in einem Eisbad ab.

8. Geben Sie tropfenweise 1 ml Eiswasser zu und mischen Sie gründlich.
9. Geben Sie tropfenweise 3 M wässrige Natriumhydroxidlösung zu, bis das Gemisch neutral ist (~3 ml). Prüfen Sie den pH-Wert mit pH-Papier und achten Sie darauf, nicht zu viel Base zuzugeben.
10. Sammeln Sie das Produkt in einem Hirsch-Trichter (oder mittels Schwerkraftfiltration).
11. Waschen Sie das Produkt gründlich mit Wasser.
12. Trocknen Sie das Produkt, indem Sie es zwischen zwei Lagen Filterpapier drücken.
13. Bewahren Sie eine Probe für die Schmelzpunktbestimmung und TLC-Analyse auf.
14. Reinigen Sie das verbleibende Produkt mittels Säulenchromatographie auf.

Beschriften Sie vor dem Packen der Säule mehrere 7-ml-Fläschchen und zwei 25 -ml-Kolben und tariieren Sie diese zum Sammeln der eluierenden Fraktionen.

Probenvorbereitung

Für die Analyse werden mehrere Proben vorbereitet. Diese Lösungen können in Chloroform (CHCl_3), Chloroform-d (CDCl_3) oder Aceton-d₆ (Ac-d_6) angesetzt werden. Bei Verwendung von CHCl_3 kann dessen Protonen-NMR-Signal bei 7,24 ppm zum Referenzieren des Spektrums herangezogen werden; ansonsten wird das TMS-Signal (0 ppm) in CDCl_3 oder Ac-d_6 verwendet. Die Anweisungen zur Probenvorbereitung und die dargestellten Spektren beruhen auf CDCl_3 -Lösungen.

1. Setzen Sie in einem Kolben 10 ml einer 50:50-Mischung aus Hexan und Diethylether an.
2. Verschließen Sie den Kolben mit einem Stopfen, um ein Verdampfen des Diethylethers zu verhindern.

Probe 1: Wiegen Sie in einem tarierten, beschrifteten Fläschchen ungefähr 30 mg Ferrocen ab und lösen Sie dies in 200 μl CDCl_3 auf. Notieren Sie das Gewicht der Probe. Verschließen Sie das Fläschchen und bewahren Sie es für die NMR-Analyse auf.

Probe 2: Wiegen Sie in einem tarierten, beschrifteten Fläschchen ungefähr 30 mg Acetylferrocen (Achtung: giftig) ab und lösen Sie dies in 200 μl CDCl_3 auf. Notieren Sie das Gewicht der Probe. Verschließen Sie das Fläschchen und bewahren Sie es für die NMR-Analyse auf.

Probe 3: Wiegen Sie in einem tarierten, beschrifteten Fläschchen ungefähr 20 bis 30 mg getrocknetes rohes Reaktionsprodukt ab und lösen Sie dies in 200 μl CDCl_3 auf. Notieren Sie das Gewicht der Probe. Verschließen Sie das Fläschchen und bewahren Sie es für die NMR-Analyse auf.

Chromatographieprobe 4: Trieren Sie in einem tarierten, beschrifteten Fläschchen das rohe Reaktionsprodukt aus. Notieren Sie das Gewicht der Probe. Lösen Sie diese in einer minimalen Menge Dichlormethan auf. Geben Sie nach dem Auflösen ungefähr 300 mg (vorab gewogenes) Kieselgel zu und mischen Sie die Lösung gründlich. Dampfen Sie das Lösungsmittel in einem heißen Wasserbad ab und achten Sie darauf, dass es nicht zu einer plötzlichen Bildung von Gasen („stoßen“) kommt. (Zur Erinnerung: Dichlormethan siedet bei 41 °C). Diese Probe wird für die Chromatographie benötigt.

Chromatographie-Fraktionen

Das Elutionsmittel muss vor dem Ansetzen dieser Proben abgedampft werden. Dies lässt sich am schnellsten unter Vakuum durchführen. Verwenden Sie eine Saugflasche, die an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen und mit einer konischen Neoprenmanschette (oder einem Gummistopfen mit einem Loch) ausgestattet ist (siehe [Abbildung 1](#)). Setzen Sie Ihren Daumen auf, um den Unterdruck zu prüfen. Der Siedepunkt des Elutionsmittels wird durch den Unterdruck soweit abgesenkt, dass die Wärme Ihrer Hand schon ausreicht, um die Flüssigkeit zum Sieden zu bringen. Wenn kein 25-ml-Vakuumkolben vorhanden ist, kann auch eine andere Apparatur verwendet werden, die aus einem normalen Kolben (oder Fläschchen), einem Stopfen mit einem Loch und einem Y-Stück besteht.

Abbildung 1

A. Verdampferkolben mit Neoprenmanschette

B. Kolben (oder Fläschchen) mit Y-Stück



Fraktion 1: Sammeln Sie Fraktion 1 in einem tarierten, beschrifteten 25-ml-Vakuumkolben, 25-ml-Kolben oder 7-ml-Fläschchen. Trocknen, wiegen und notieren Sie die gewonnene Menge an Probe. Geben Sie 200 μl CDCl_3 zu. Verschließen Sie das Fläschchen und bewahren Sie es für die NMR-Analyse auf.

Hinweis Es sollte noch ein kleiner Ferrocen-Rückstand zurückbleiben. If less than 15 mg of material is available then only prepare a solution for Fraction 2.

Fraktion 2: Sammeln Sie Fraktion 2 in einem tarierten, beschrifteten 25-ml-Vakuumkolben, 25-ml-Kolben oder 7-ml-Fläschchen. Trocknen, wiegen und notieren Sie die gewonnene Menge an Probe. Geben Sie 200 µl CDCl_3 zu. Verschließen Sie das Fläschchen und bewahren Sie es für die NMR-Analyse auf.

Packen der Säule

Der Erfolg der Säulenchromatographie hängt ungeachtet des Maßstabs (Mikro- oder Makromaßstab) davon ab, ob die Säule einheitlich gepackt ist und keine Lufteinschlüsse oder Lücken enthält. Für das Packen der Säule gibt es zwei mögliche Methoden: Trockenpacken und Einschlämmen. Beim Trockenpacken wird das Adsorptionsmittel (Kieselgel oder Aluminiumoxid) direkt in die Säule gegeben und durch leichtes Klopfen gelegt, so dass keine Risse, Lücken oder Lufteinschlüsse entstehen. Danach wird zum Benetzen der Säule das erste Elutionsmittel zugegeben. Beim Einschlämmen wird eine Suspension aus Adsorptions- und erstem Elutionsmittel angesetzt und dann in die Säule gegossen. Die Methode des Einschlämmens wird bevorzugt, da Lücken und Luftblasen mit einer höheren Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können. Es ist jedoch eine Methode, die eine gewisse Erfahrung erfordert, da das Adsorptionsmittel während der Überführung in die Säule suspendiert bleiben muss.

Trockenpacken

Für Säulen im Mikromaßstab wird die Methode des Trockenpackens mit einer Pasteurpipette bevorzugt.

1. Nehmen Sie das Watteende eines Wattestäbchens ab oder nehmen Sie einen erbsengroßen Wattebausch und stecken Sie diesen in eine Pasteurpipette.

Führen Sie diesen mit einem Holz- oder Rührstab in die Pipette ein. Achten Sie darauf, dass der Wattebausch nicht zu stark komprimiert wird.

2. Messen Sie in einem 10-ml-Becherglas ungefähr 5 ml Adsorptionsmittel ab.
3. Geben Sie bis auf eine Höhe von ungefähr 5 bis 6 cm trockenes Adsorbens hinzu. Lassen Sie vom oberen Rand ungefähr 3 cm frei.

Für die Überführung des Adsorptionsmittels in die Säule kann gefaltetes Wägepapier verwendet werden.

4. Packen Sie die Säule, indem Sie abwechselnd mit einem Rührstab oder Spatel an die Seite der Säule klopfen und die Säule auf den Tisch aufstoßen.

Geben Sie nach Bedarf mehr Packmaterial hinzu.

5. Eluieren Sie nach der Vorbereitung von Chromatographieprobe 4 zuerst Hexan (den ersten Eluenten).

Lassen Sie die Säule nicht austrocknen; es sollte sich stets ein geringes Volumen von Eluent oben auf der Säulenpackung befinden.

6. Geben Sie mit einer Einwegspritze oder -pipette weiteres Lösungsmittel zu.

Einschlämmen

Das Einschlämmen einer Pipettensäule ist schwierig, da die Öffnung der Pipette klein ist und die Suspension schnell zugegeben werden muss. Diese Methode ist zur Herstellung von Chromatographiesäulen im Makromaßstab wie z. B. einer Bürette besser geeignet.

1. Füllen Sie ein 25-ml-Becherglas bis ungefähr zur 5-ml-Markierung mit Adsorptionsmittel.
2. Geben Sie zur ersten Benetzung des Adsorbens Hexan zu und geben Sie dann unter ständigem Schwenken weiteres Hexan zu, um eine Suspension zu bilden.

Hinweis Geben Sie je nach der Größe der Säule weitere Mengen Adsorptionsmittel und Lösungsmittel zu. Schließen Sie bei einer Bürette den Hahn und geben Sie bis auf eine Höhe von etwa einem Drittel der Säule Lösungsmittel zu.

3. Schwenken Sie dann die Mischung, um eine Suspension zu bilden und gleichzeitig Luftblasen zu entfernen. Gießen Sie die Suspension dann schnell in die Säule.
4. Füllen Sie bis auf eine Höhe von ungefähr 5 bis 6 cm. Lassen Sie vom oberen Rand ungefähr 3 cm frei.
5. Klopfen Sie vorsichtig an die Seite der Säule, damit sich das Adsorptionsmittel absetzt.
6. Lassen Sie die Säule nicht austrocknen; es sollte sich stets ein geringes Volumen von Eluent oben auf der Säulenpackung befinden.
7. Geben Sie mit einer Einwegspritze oder -pipette weiteres Lösungsmittel zu.

Probenzugabe

Geben Sie oben auf der Säule die gesamte Chromatographieprobe 4 auf und klopfen Sie vorsichtig, damit sich das Trockenpulver absetzt.

Chromatographie einer Mischung aus Ferrocen und Acetylferrocen

Eluieren der Säule

Es werden zwei Fraktionen gesammelt. Die erste Fraktion wird mit Hexan eluiert. Die zweite Fraktion wird mit einer 50:50-Mischung aus Hexan und Diethylether eluiert.

❖ **Durchführen der Säulenchromatographie nach dem Flash-Verfahren**

1. Geben Sie mit einer Pipette Elutionsmittel zu, um den verbleibenden Kopfraum der Säule zu füllen.

2. „Drücken“ Sie das Lösungsmittel mit einem Pipettierball durch die Säule.

Wenn das Lösungsmittel ausschließlich unter Schwerkraft durch die Säule durchlaufen soll, dauert der Vorgang recht lange. Mit dem Flash-Verfahren lässt sich der Prozess beschleunigen.

3. Sorgen Sie beim Drücken für eine gute Abdichtung und öffnen Sie die Abdichtung, bevor Sie aufhören, den Ball zu drücken.

Achten Sie darauf, dass das Lösungsmittel und die Säulenpackung nicht in den Pipettierball angesaugt wird.

Achten Sie auch beim Durchdrücken des Lösungsmittels darauf, dass stets Lösungsmittel oben auf der Säulenpackung steht. Geben Sie bei Bedarf weiteres Lösungsmittel zu.

4. Sammeln Sie das Lösungsmittel in einem kleinen Abfallbecherglas, während es durch die Säule läuft, bis die gelbe Bande die Oberseite des Wattestopfens erreicht.

Ferrocen (Fraktion 1) wird zuerst mit Hexan eluiert und bildet eine gelbe Bande.

5. Sammeln Sie Fraktion 1 in einem tarierten, beschrifteten Fläschchen.

6. Verschließen Sie das Fläschchen und stellen Sie es zur Seite.

7. Wechseln Sie das Abfallbecherglas unter der Säule aus.

8. Wechseln Sie zum nächsten Elutionsmittel.

Als nächstes wird Acetylferrocen (Fraktion 2), das eine orangefarbene Bande bildet, mit einer 50:50-Mischung aus Hexan und Diethylether eluiert.

9. Achten Sie darauf, dass stets Lösungsmittel oben auf der Säulenpackung steht.

10. Sammeln Sie weiter Lösungsmittel im Abfallbecherglas, bis die orangefarbene Bande die Oberseite des Wattestopfens erreicht. Wechseln Sie dann das Becherglas aus und sammeln Sie diese Fraktion in dem tarierten, mit Fraktion 2 beschrifteten Fläschchen.

11. Verschließen Sie das Fläschchen und stellen Sie es zur Seite.

12. Dampfen Sie die Lösungsmittel von den beiden Fläschchen (oder Kolben) ab und bestimmen Sie das Gewicht der rohen Rückstände.

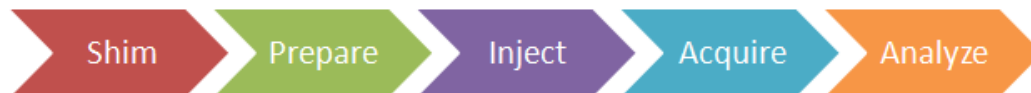
13. **Optional:** Kristallisieren Sie die Fraktionen in einer minimalen Menge von heißem Hexan um.

14. **Optional:** Isolieren und trocknen Sie die Kristalle. Bestimmen Sie Gewichte und Schmelzpunkte.

15. Berechnen Sie die prozentuale Ausbeute der rohen und umkristallisierten Produkte.

Instrumenteller Arbeitsablauf

Die Analyse von Proben läuft auf einem pioSpin NMR-Spektrometer im Allgemeinen wie folgt ab:



Shimmen

Vergewissern Sie sich, dass das NMR-Spektrometer geschimmt und für die Proben bereit ist.

Vor der Probenvorbereitung

1. Treiben Sie die Shimflüssigkeit aus der picoSpin-Kapillarkartusche mit Luft heraus.
2. Spülen Sie die Kartusche mit 0,1 ml Chloroform und treiben Sie das Lösungsmittel dann mit einem Luftstoß heraus.

Bei 7,24 ppm tritt im Probenspektrum u. U. ein kleines Signal von CHCl_3 -Rückständen auf, das zum Referenzieren des Spektrums verwendet werden kann.

3. Richten Sie das onePulse-Skript für die in der Pulsskripttabelle aufgeführten Parameter ein.

Injektion

1. Ziehen Sie mit einer 1-ml-Einwegspritze aus Polypropylen, auf der eine Nadel mit stumpfer Spitze (22-G; 1,5 Zoll) aufgesetzt ist, ein 0,2-ml-Aliquot der Probe auf.
2. Injizieren Sie ungefähr die Hälfte der Probe.

Stellen Sie sicher, dass sich in der Kartusche keine Luftblasen mehr befinden, indem Sie auf den Ablaufschlauch achten.

3. Verschließen Sie sowohl die Einlass- als auch die Auslassöffnungen mit PEEK-Stopfen.

Datenaufnahme

1. Führen Sie das onePulse-Skript unter Verwendung der Werte aus der Parametertabelle aus.
2. Bereiten Sie nach Beendigung des onePulse-Skripts die Kartusche für den nächsten Anwender vor, indem Sie die Probe nach dem folgenden Protokoll aus der Kartusche her austreiben: Luft, Lösungsmittel, Luft.

Pulsskript: onePulse

Parameter	Wert
tx frequency (tx)	Larmor-Frequenz für Proton (MHz)
scans (ns)	16
pulse length (pl)	gerätespezifische Impulslänge 90°
acquisition time (aq)	750 ms
rx recovery delay (r1)	500 µs
T1 recycle delay (d1)	8 s
bandwidth (bw)	4 kHz
post-filter atten. (pfa)	10 (11) ^a
phase correction (ph)	0 Grad (oder beliebiger Wert)
exp. filter (LB)	0 Hz
max plot points	400
max time to plot	250 ms
min freq. to plot	-200 Hz
max freq. to plot	+1000 Hz
zero filling (zf)	8192
align-avg. data	✓
live plot	✓
JCAMP avg.	✓
JCAMP ind.	nicht aktiviert

^a Wählen Sie die **pfa**-Standardwerte des Spektrometers aus.

Verarbeitung

Laden Sie die JCAMP-Spektrendateien herunter und öffnen Sie diese durch Importieren nach Mnova™. Der FID wird einer automatischen Fourier-Transformation unterzogen und es wird ein Spektrum angezeigt. Verarbeiten Sie nun jedes Spektrum unter Verwendung der folgenden Einstellungen:

Funktion	Wert
Zero-filling (zf) & Linear Predict (LP)	16 k
Forward predict (FP)	From aq → 16 k
Backward predict (BP)	von -2 → 0
Phase Correction (PH)	PH0: manuelle Einstellung
	PH1:0
Apodization	
Exponential (LB)	0,6 Hz
First Point	0,5
Shift reference (CS)	manuelle Referenzierung
Peak Picking (pp)	manuelle Auswahl der Linien
Integration (I)	automatische Auswahl
Multiplet Analysis (J)	-

1. Importieren Sie jede Datei in den gleichen Arbeitsbereich von Mnova. Führen Sie für jedes Spektrum eine manuelle Ph0-Phasenkorrektur durch.
2. Führen Sie mit dem TMS-Tool von Mnova für jedes Spektrum eine manuelle Referenzierung der Verschiebungen durch.
3. Verwenden Sie dazu das TMS-Signal (0 ppm) oder CHCl₃-Signal (7,24 ppm), je nachdem, welches Signal vorhanden ist.
4. Identifizieren Sie alle in den Spektren vorhandenen Signale und weisen Sie diese zu.
5. Speichern Sie das Mnova-Dokument, drucken Sie alle Spektren aus und kleben Sie diese in Ihr Laborjournal ein.

Ergebnisse

Das ^1H -NMR-Spektrum einer 0,5 M Lösung von Ferrocen in CDCl_3 ist in [Abbildung 2a](#) und [Abbildung 2b](#) dargestellt. Das Spektrum wird durch ein bei 4,14 ppm zentriertes Signal der Zielprobe dominiert. Das Singulett geht wegen der hohen Symmetrie dieses Metallocens auf die Anregung von 10 chemisch und magnetisch äquivalenten aromatischen Bis(cyclopentadienyl)-Protonen zurück.

Abbildung 2a

Vollständiges ^1H -NMR-Spektrum (45 MHz) einer 0,5 M Lösung von Ferrocen in CDCl_3

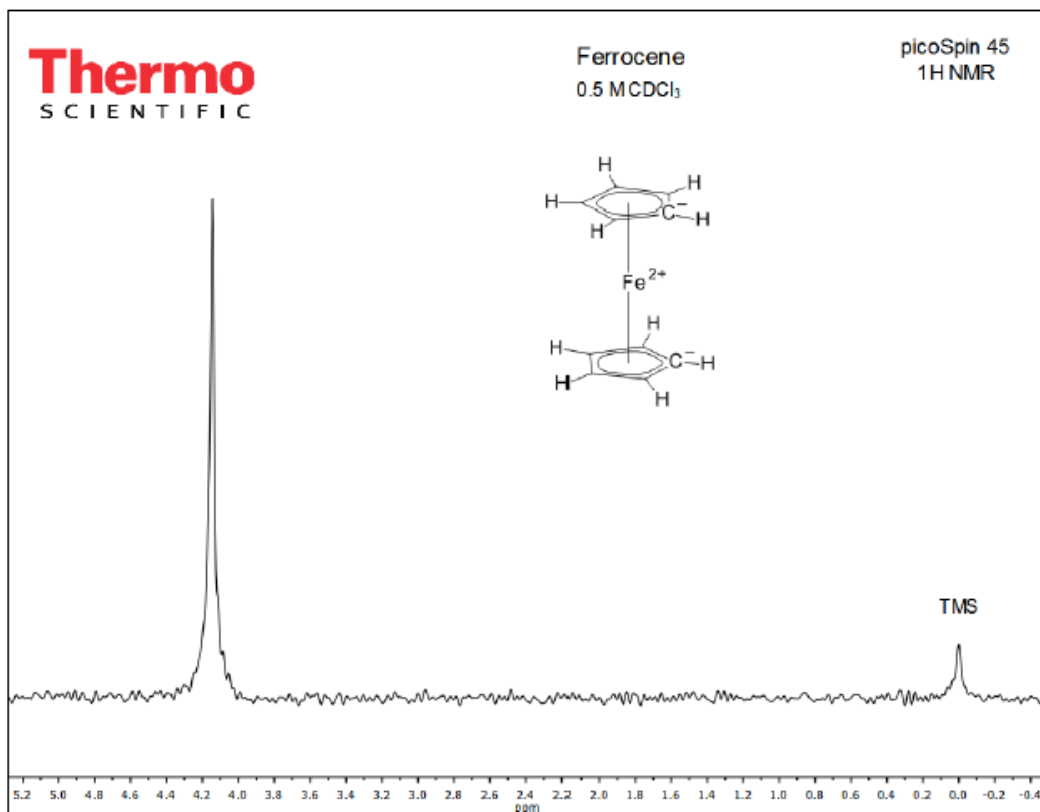
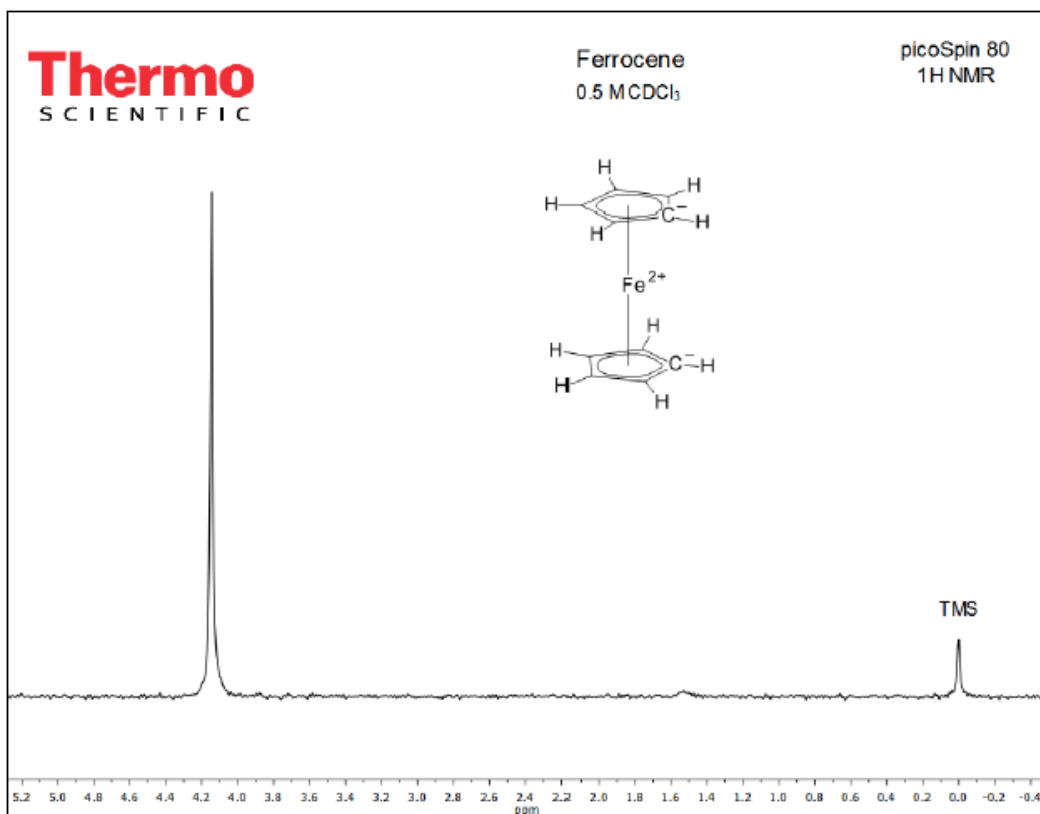


Abbildung 2b

Vollständiges ^1H -NMR-Spektrum (82 MHz) einer 0,5 M Lösung von Ferrocen in CDCl_3



Das ^1H -NMR-Spektrum einer 0,5 M Lösung von Acetylferrocen in CDCl_3 ist in [Abbildung 3a](#) und [Abbildung 3b](#) dargestellt. Die zuvor beim Ferrocen beobachtete Symmetrie geht durch die Acylierung der aromatischen Cyclopentadienylringe verloren, so dass drei Signale von den Cyclopentadienylprotonen und ein Signal von den Acetylprotonen erhalten werden. Das bei 2,38 ppm auftretende Singulett mit der Bezeichnung „c“ geht auf die Anregung der 3 Acetylprotonen ($-\text{CH}_3$) zurück. Das Singulett bei 4,19 ppm mit der Bezeichnung „b“ wird durch die Anregung der 5 Protonen am nicht substituierten Cyclopentadienylring verursacht. Die beiden Multiplettsignale bei 4,48 und 4,76 ppm mit der Bezeichnung „a“ sind dagegen das Ergebnis der Anregung der 4 Protonen am substituierten Cyclopentadienylring. Die beiden am dichtesten an der Acetylgruppe sitzenden Ringprotonen sind stärker entschirmt und somit bei 4,76 ppm weiter tieffeldverschoben, während die anderen beiden Ringprotonen, die stärker abgeschirmt sind, bei 4,46 ppm resonieren. Die Multiplettstrukturen stammen von der Kopplung nicht-erster Ordnung der benachbarten Protonen am substituierten Ring.

Abbildung 3a

Vollständiges ^1H -NMR-Spektrum (45 MHz) einer 0,5 M Lösung von Acetylferrocen in CDCl_3

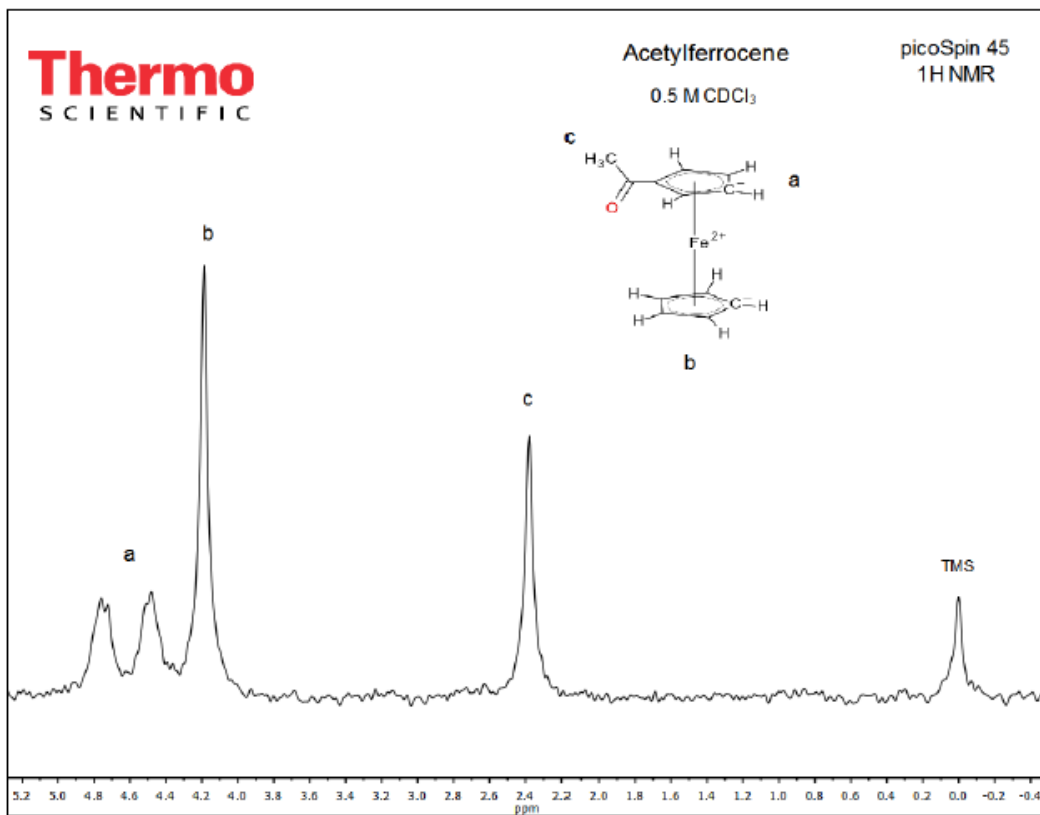
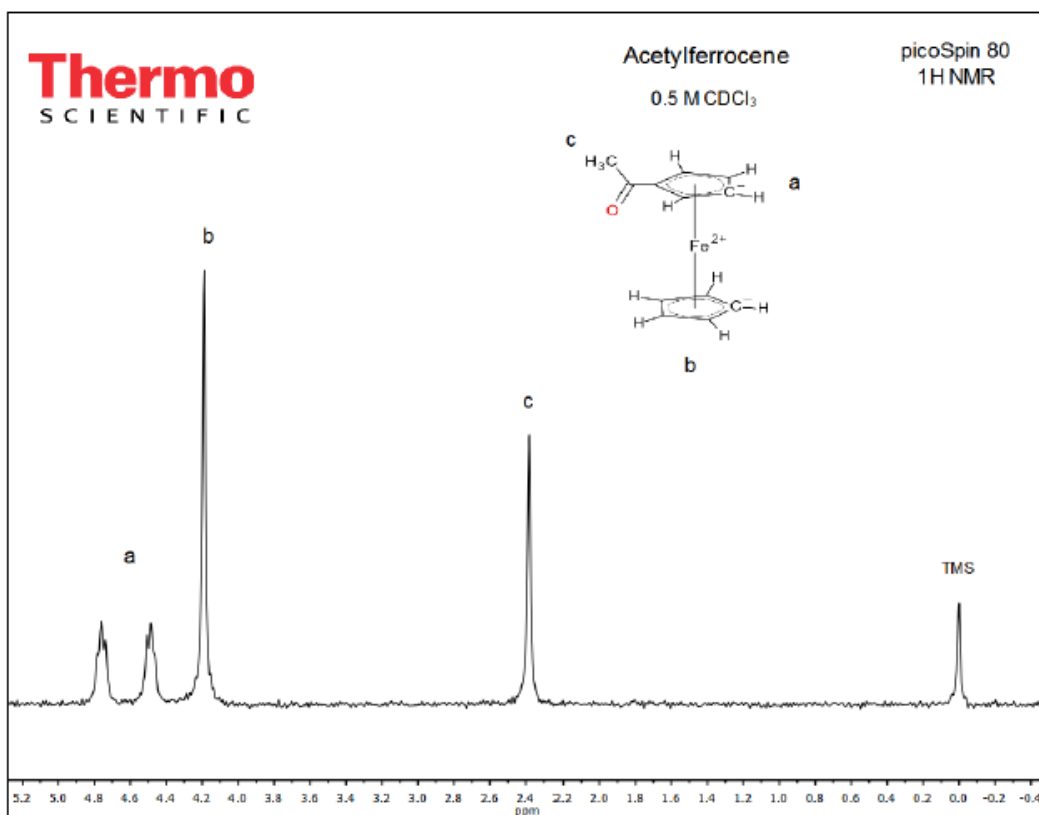


Abbildung 3b

Vollständiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (82 MHz) einer 0,5 M Lösung von Acetylferrocen in CDCl_3



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des rohen isolierten Reaktionsprodukts Acetylferrocen in CDCl_3 ist in [Abbildung 4a](#) und [Abbildung 4b](#) dargestellt. Charakteristisch im Spektrum dieser Lösung sind das Acetyl-Singulett und die doppelten Multipllett-Strukturen des substituierten Rings von Acetylferrocen. Das Protonensignal des nicht substituierten Rings tritt bei 4,19 ppm auf. Nicht umgesetztes Ferrocen erscheint als Schulterpeak an der Hochfeldseite (4,14 ppm) des Acetylferrocen-Signals. Diese Signalgruppen, die doppelten Multipllett-Strukturen oder die Protonen der Acetylgruppe, ermöglichen die Unterscheidung zwischen Acetylferrocen und Ferrocen im NMR-Spektrum des Gemisches. Diacetylferrocen, ein Molekül, in dem an jedem Cyclopentadienylring eine Acetylsubstitution stattfindet, wird durch nur drei Signale charakterisiert: das Dublett von Multipletts bei 4,48 und 4,76 ppm und ein Acetylsignal bei 2,38 ppm. Es lässt sich durch die Abwesenheit des Signals vom nicht substituierten Cyclopentadienyl vom Acetylferrocen unterscheiden. Die Gegenwart von Diacetylferrocen kann durch die Integration des Spektrums nachgewiesen werden. Das zu erwartende Signalverhältnis für Acetylferrocen beträgt 2:2:5:3 und eine Abweichung von diesem Verhältnis weist auf die Gegenwart von Diacetylferrocen hin.

Abbildung 4a

Vollständiges ^1H -NMR-Spektrum (45 MHz) einer 0,5 M Lösung des rohen Reaktionsprodukts (Acetylferrocen) in CDCl_3 vor der Säulenaufreinigung

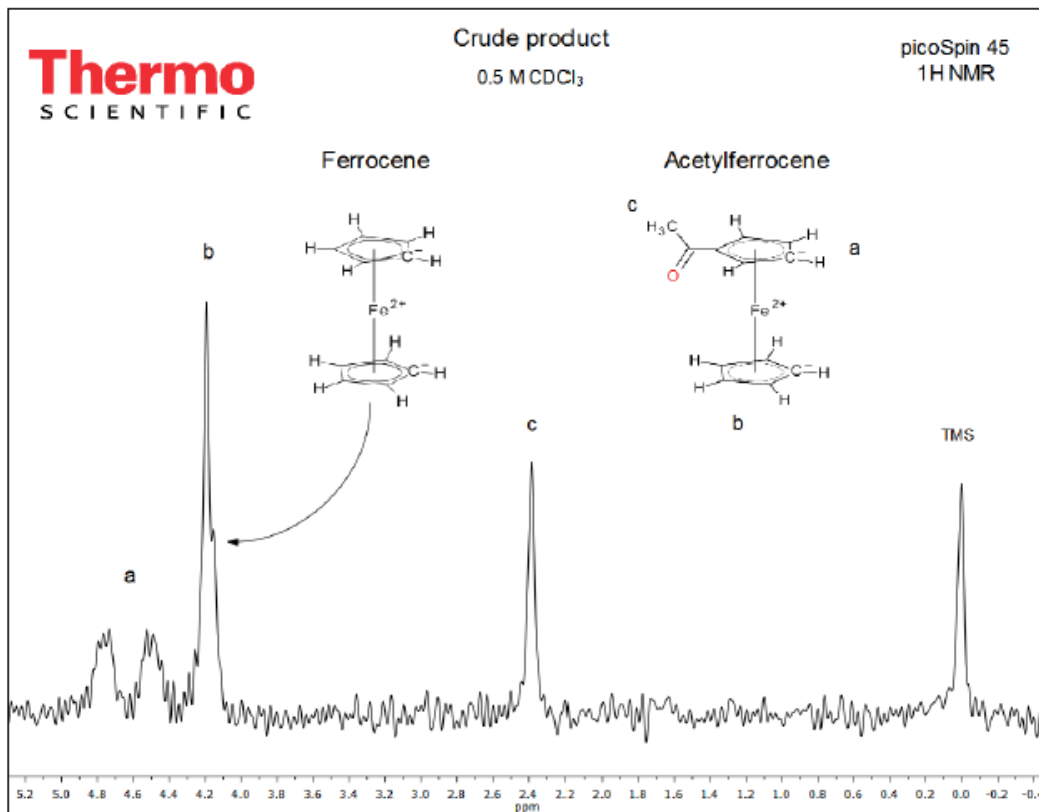


Abbildung 4b

Vollständiges ^1H -NMR-Spektrum (82 MHz) einer 0,5 M Lösung des Gemisches aus Ferrocen und Acetylferrocen in CDCl_3

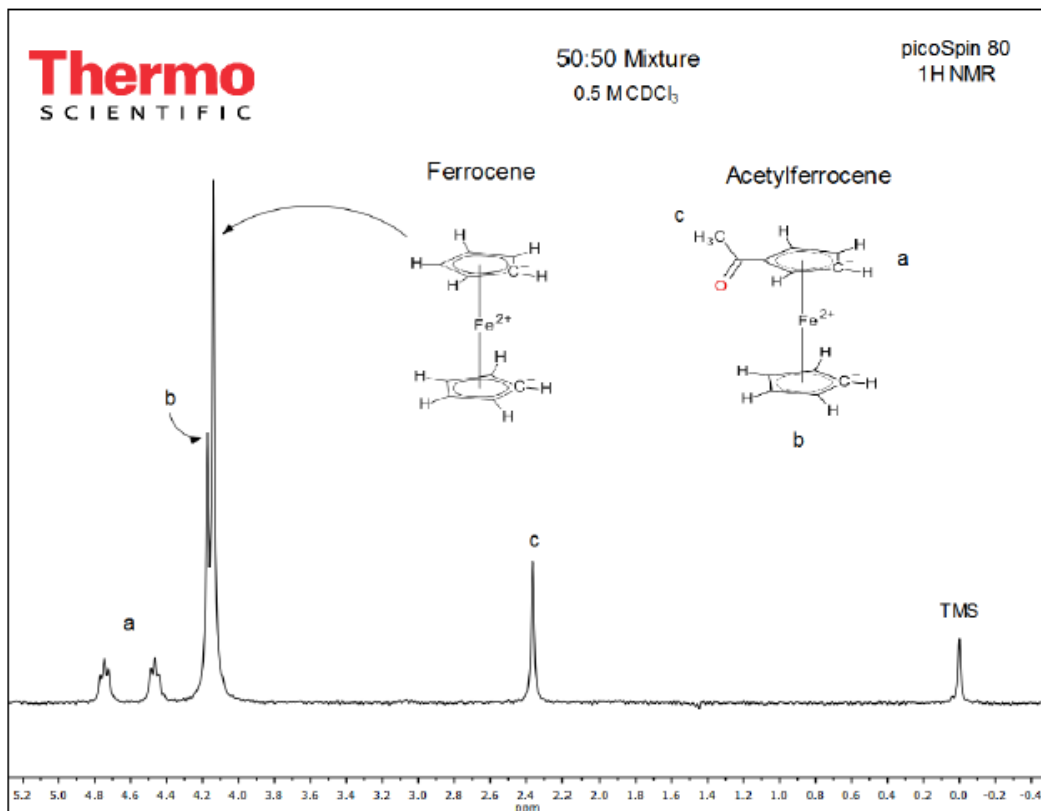


Abbildung 5 enthält das NMR-Spektrum des isolierten und aufgereinigten Produkts, das in Fraktion 2 aus der Chromatographiesäule eluiert ist und danach umkristallisiert wurde. Dieses Spektrum enthält ähnlich wie das Spektrum des rohen Produkts ([Abbildung 4a](#) und [Abbildung 4b](#)) die charakteristischen Doppel-Multiplett-Strukturen von Acetylferrocen und das Acetyl-Singulett bei 2,38 ppm. Der Schulterpeak von Ferrocen an der Hochfeldseite des nicht substituierten Cyclopentadienylrings von Acetylferrocen ist wie zu erwarten abwesend, wurde das Produkt doch in der Kieselgelsäule chromatographiert.

Tabelle 1 ^1H -NMR-Spektraldaten

Abbildung	Verbindung	Signalgruppe	Chemische Verschiebung (ppm)	Nuklide	Multiplizität
2-5	TMS	Si(CH ₃) ₄	0	12 H	Singulett
2, 4, 5	Ferrocen	Fe[C ₅ H ₅] ₂	4,14	10 H	Singulett
3-5	Acetylferrocen	Fe[C ₅ H ₅]C ₅ H ₄ C(O)CH ₃	2,38	3 H	Singulett
		Fe[C ₅ H ₅]C ₅ H ₄ C(O)CH ₃	4,19	5 H	Singulett
		Fe[C ₅ H ₅]C ₅ H ₄ C(O)CH ₃	4,48	2 H	Triplett
		Fe[C ₅ H ₅]C ₅ H ₄ C(O)CH ₃	4,76	2 H	Triplett
	Wasser	HOD	4,65	1 H	Singulett
	Chloroform	CHCl ₃	7,24	1 H	Singulett
	Aceton	O=C(CH ₃) ₂	2,05	6 H	Singulett

Anmerkungen

Dieser Laborversuch ist mit zahlreichen Herausforderungen verbunden, die zum größten Teil mit der Herstellung und Verwendung der Säule im Mikromaßstab verbunden sind.

- Zur Herstellung einer Säule im Mikromaßstab in einer Pasteurpipette wird die Methode des Trockenpackens bevorzugt.
- Während mit einem Pipettierball Druck ausgeübt wird, muss dafür gesorgt werden, dass über der Säulenpackung stets ein ausreichendes Volumen an Lösungsmittel vorhanden ist.
- Nach der Zugabe des voradsorbierten Gemisches aus Aluminiumoxid und dann Lösungsmittel bleibt ein kleiner Kopfraum über der Säulenpackung zurück.
- Es muss eine relativ große Menge an Elutionsmittel abgedampft werden.

Das zum Reaktionsröhrchen zugegebene Volumen an Eiswasser (1 ml) und Natriumhydroxid (~3 ml) führt dazu, dass der Füllstand des Röhrchens praktisch den oberen Rand des Röhrchens erreicht, so dass ein Vermischen der Lösung schwierig ist. Ein Rührstab aus Glas kann hierfür hilfreich sein.

Bestellinformationen

Um diesen Lehrplan von der Lehrplansammlung *picoSpin NMR-Spektroskopie: Beispiellehrpläne nachzubestellen*, verwenden Sie bitte die Bestellnummer "LP52590_E 05/14M „picoSpin-Lehrplan Nr. 4, Friedel-Crafts-Acylierung von Ferrocen“.

Wenden Sie sich für technischen Support an die folgende Adresse:

Thermo Fisher Scientific
Im Steingrund 4-6
D-63303 Dreieich
Telefon: +49 6103 408 1014
E-mail: analyze.de@thermo.com

Wenden Sie sich für weltweiten Support an die folgende Adresse:

Thermo Fisher Scientific
Telefon: +1 608 273 5017
E-mail: support.madison@thermofisher.com

Hinweis Bitte halten Sie die Seriennummer des Spektrometers bereit, wenn Sie sich an uns wenden.