

Acylation de Friedel-Crafts : picoSpin 45 et picoSpin 80

Introduction

La réaction de Friedel-Crafts représente une importante méthode qui est largement utilisée pour obtenir des réactions de substitution aromatique électrophile. La réaction d'acylation utilise un catalyseur acide de Lewis, tel que l'acide BF_3 ou AlCl_3 , pour produire un cation acyle qui s'ajoute au cycle aromatique. Parmi les importants réactifs utilisés pour l'acylation se trouvent les halogénures d'acyle, les acides carboxyliques, les anhydrides et les cétones. Le groupe alkyle, R, dans le réactif acylant, peut être un groupe aryle ou un groupe alkyle. L'acylation ne subit pas le réarrangement du groupe R en une espèce de carbocation plus stable subie par les groupes R dans la réaction d'alkylation de Friedel-Crafts – un inconvénient majeur, car l'attaque électrophile en acylation se fait par un ion acylium (un cation acyle, $\text{RC}=\text{O}^+$). Avec les anhydrides, l'acide phosphorique d'un acide minéral (H_3PO_4) peut être utilisé en tant que catalyseur acide de Lewis, et l'acylation avec les nitriles (RCN ; la *réaction de Hoesch*) utilise du HCl et du ZnCl_2 .

L'acylation requiert un système de cycle aromatique riche en électrons et ne peut pas contenir de substituants attracteurs d'électrons sur le cycle aromatique. Le ferrocène (bis (η^5 -cyclopentadiényl)fer ; $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)_2$) est un composé organométallique contenant du fer (Fe) « pris en sandwich » entre les deux cycles cyclopentadiényles faisant face à l'atome de métal central. Les cycles cyclopentadiényles sont aromatique selon la règle de Hückel ; ils sont plans, cycliques, conjugués et satisfont à la règle « $4n + 2$ ». En raison de sa forte densité électronique, une acylation de ferrocène est réalisée dans des conditions plus douces à l'aide d'un acide phosphorique en tant que catalyseur acide. Le groupe acyle (RCO) réalise la désactivation, arrêtant net la réaction après l'ajout d'un groupe par cycle aromatique. Ainsi, au cours de cette réaction d'acylation Friedel-Crafts à micro-échelle du ferrocène avec de l'anhydride acétique en utilisant un acide phosphorique en tant que catalyseur acide de Lewis, la réaction principale produit de l'acétylferrocène ($[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$), et, dans une moindre mesure, du diacétylferrocène ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)_2$). Le produit de réaction est isolé et purifié par chromatographie rapide (« flash ») sur colonne à micro-échelle.

La chromatographie sur colonne est l'une des nombreuses techniques de laboratoire de base enseignées dans le cadre de la chimie organique. Son application dans le laboratoire de synthèse organique est particulièrement vaste, en raison de son efficacité à séparer et à purifier les composants d'un mélange. Elle peut être appliquée à la fois aux échantillons liquides et solides, et aux mélanges multi-composants. À micro-échelle, la chromatographie sur colonne est rapide et rentable. Elle est particulièrement utile pour séparer des mélanges réactionnels contenant des réactifs, des produits et des sous-produits.

La chromatographie tire profit des différences de polarité et de forces de liaison que les composants d'un mélange démontrent pour les adsorbants de la colonne. Les adsorbants sont des matériaux de phase stationnaire d'une superficie élevée qui lient les molécules des solutés. Un solvant de la phase mobile, ou éluant, est utilisé pour la désorption des molécules des solutés, et leur transport le long de la colonne jusqu'à un flacon de récepteur. Lorsque la polarité du solvant augmente, les molécules polaires liées plus fortement à la colonne commencent à se solubiliser et sont transportées vers le bas de la colonne par la phase mobile. L'équilibre est établi entre la liaison à la phase stationnaire et la solubilité dans la phase mobile. Au fur et à mesure de l'augmentation de la polarité du solvant, les molécules polaires plus étroitement liées, fermement « tenues » par l'adsorbant, établissent un équilibre avec le solvant d'éluion et s'écoulent le long de la colonne. Ce processus est analogue à une chromatographie sur couche mince (CCM), une chromatographie en phase gazeuse (GC) et une chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

Objectif

Le but de cette expérience est d'effectuer une synthèse à micro-échelle de l'acétylferrocène à partir de ferrocène et d'anhydride acétique par le biais d'une réaction de Friedel-Crafts catalysée par un acide (H_3PO_4 à 85 %). Le produit réactionnel brut est isolé par filtration et purifié sur une colonne de gel de silice par chromatographie rapide (« flash ») sur colonne. Deux fractions sont collectées à partir de la colonne de séparation du mélange. Le ferrocène (fraction 1) est élué en premier avec de l'hexane ; il apparaît comme une bande jaune dans la colonne et représente le réactif en excès. Le produit, l'acétylferrocène (fraction 2), est élué ensuite avec un mélange à parts égales d'hexane et de solution d'éther diéthylique.

Les solutions de ferrocène pur et d'acétylferrocène, le produit brut isolé et le produit de la réaction purifiée de la colonne, seront préparés et analysés à l'aide des spectromètres RMN Thermo Scientific™ picoSpin™ 45 et picoSpin™ 80.

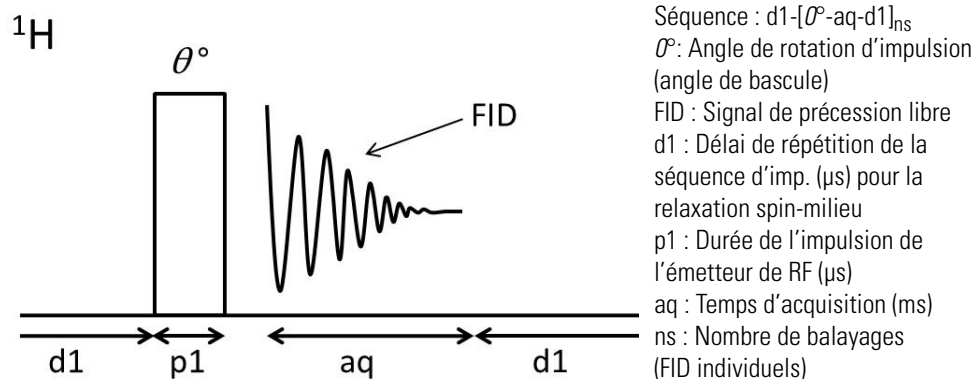
Documentation

Adapté de : Williamson, K. L.; Minard, R.; Masters, K. M. *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 5 éd., Houghton Mifflin Co., 2007.

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

Séquence d'impulsions

Dans cette expérience, nous utilisons une impulsion unique standard de 90° . Le délai (d1) de répétition de la séquence d'imp. est ajusté pour maximiser l'intensité du signal avant le moyennage du signal du prochain FID.



Procédures et analyse

Temps requis : 3 à 3,5 heures

Difficulté : Modérée

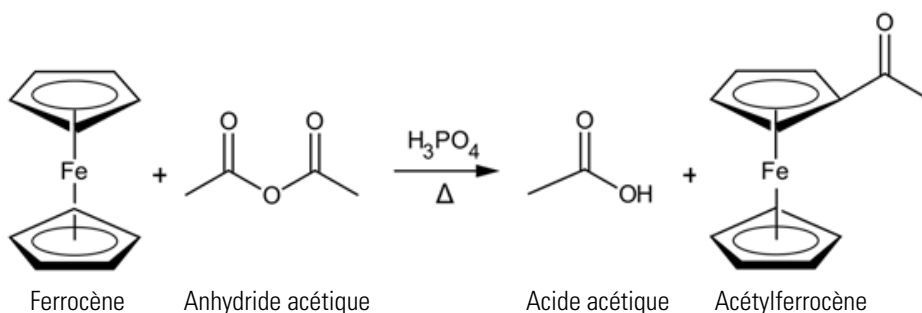
Échantillon : Ferrocène, acétylferrocène

Équipement/matériel :

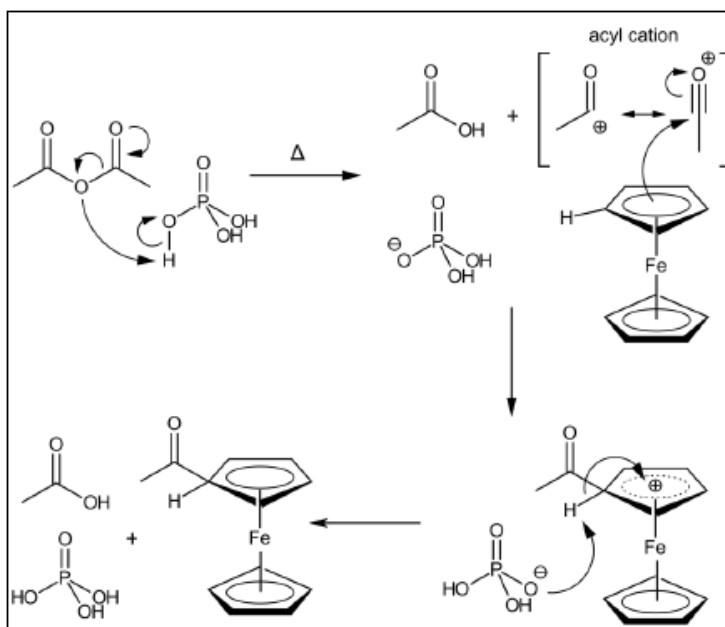
- picoSpin 45 ou picoSpin 80
- Ferrocène ($C_{10}H_{10}Fe$)
- Anhydride acétique ($C_4H_6O_3$)
- Acide phosphorique
- Hexane
- Éther de diéthylyle
- Dichlorométhane
- Solvant RMN : $CDCl_3$ avec TMS à 1 %
- Solvant RMN : Acétone- d_6 avec TMS à 1 %
- Tube à essai (13 x 100 mm)
- Gel de silice (granulation 230-425), ou alumine
- Collier adaptateur de filtre conique en néoprène
- Poires pour pipettes
- Entonnoir en polypropylène
- Papier/nacelle de pesée
- Tiges ou boules de coton
- Entonnoir Hirsch
- Papier-filtre
- Papier pH ou papier tournesol
- Statif, pince de serrage pour statif, anneau métallique de stabilisation
- Flacon à vide de 25 ml
- Bouchon à septum
- Plusieurs bechers de 10, 25 et 50 ml
- Progiciel NMR Mnova

- Plusieurs flacons de 7 ml avec bouchon en PTFE
- Seringues de 1 ml en polypropylène
- Aiguilles de distribution à pointe ronde de jauge 22
- Pipettes Pasteur
- Kit d'accessoires picoSpin :
 - Bouchon de port
 - Adaptateur de port de seringue
 - Ensemble de tubulures de vidange

Réaction



Mécanisme



Caractéristiques physiques

Substance	FW (g/mol)	Quantité	MP (°C)	BP	Densité (g/ml)
Ferrocène	186,04	180 mg	172,5		1,107
Anhydride acétique	102,09	10 µl	73,1	139,8	1,08
Acide phosphorique (H ₃ PO ₄), 85%	98	150 mg			1,88
Acétylferrocène	228,07		81-8		
Hexane	86,18	10-15 ml	-95	68-69	0,655
Éther de diéthyle	74,12	10-15 ml	-116,3	34,6	0,7134
Dichlorométhane	84,93	2 ml	-96,7	41	1,33
Chloroforme-d (CDCl ₃) avec TMS à 1 %	120,384	1 ml	-64	61	1,50
Chloroforme ^a	119,38	1 ml	-82,3	61,2	1,48
Acétone	59,08	1 ml	-95	56	0,791
Acétone-d ₆ (Ac-d ₆) avec TMS à 1 % ^a	64,12	1 ml	-94	56	0,872

^a Solvants RMN en option

Précautions de sécurité



AVIS Veillez à ce que toutes les personnes qui utilisent ce système lisent au préalable le manuel Site et sécurité.

Procédure expérimentale

Procédure de réaction

1. Versez 184 mg de ferrocène dans un tube à essai pour réaction de 13 x 100 mm.
2. Ajoutez 0,70 ml (0,76 mg) d'anhydride acétique.
3. Ajoutez 0,2 ml (340 mg) d'acide phosphorique à 85 %.
4. Bouchez le tube avec un septum portant une aiguille de seringue vide.
5. Chauffez le tube de réaction dans un bain de vapeur ou dans un becher d'eau chaude.
6. Agitez le mélange pour dissoudre le ferrocène.
7. Une fois dissout, chauffez le mélange 10 min de plus et refroidissez le tube complètement dans un bain de glace.
8. Goutte à goutte, ajoutez avec précaution 1 ml d'eau glacée ; mélangez bien.

9. Goutte à goutte, ajoutez avec précaution une solution d'hydroxyde de sodium aqueuse 3 M (3 mol/l) jusqu'à ce que le mélange soit neutre (~ 3 ml) ; vérifiez le pH à l'aide de papier pH et évitez l'excès de base.
10. Recueillez le produit dans un entonnoir Hirsch (ou par filtration par gravité).
11. Lavez soigneusement le produit avec de l'eau.
12. Séchez-le par pression entre deux feuilles de papier filtre.
13. Gardez un échantillon pour l'analyse TLC et la détermination du point de fusion.
14. Purifiez le reste du produit par chromatographie sur colonne.

Avant de remplir la colonne, étiquetez et pesez plusieurs flacons de 7 ml et 2 flacons de 25 ml pour recueillir les fractions d'éluant.

Préparation des échantillons

Plusieurs échantillons seront préparés pour l'analyse. Ces solutions peuvent être préparées dans du chloroforme (CHCl_3), le chloroforme-d (CDCl_3) ou l'acétone- d_6 (C_6). Si du CHCl_3 est utilisé, le signal RMN du proton à 7,24 ppm peut être utilisé pour décaler la valeur de référence du spectre – sinon, vous pouvez utiliser le signal du TMS (à 0 ppm) dans du CDCl_3 ou de la Ac-d_6 . Le guide de préparation des échantillons et les spectres présentés sont des solutions CDCl_3 .

1. Préparez environ 10 ml d'un mélange à parts égales d'hexane et d'éther diéthylique dans un flacon.
2. Placez un bouchon sur le flacon pour empêcher l'évaporation de l'éther éthylique.

1^{er} échantillon : Dans un flacon pesé et étiqueté, ajoutez environ 30 mg de ferrocène et faites-le dissoudre dans 200 μl de CDCl_3 . Notez le poids de l'échantillon. Fermez le flacon à l'aide d'un bouchon et mettez-le de côté pour l'analyse RMN.

2^e échantillon : Dans un flacon pesé et étiqueté, ajoutez environ 30 mg d'acétylferrocène, puis dissolvez-le dans 200 μl de CDCl_3 . Notez le poids de l'échantillon. Fermez le flacon à l'aide d'un bouchon et mettez-le de côté pour l'analyse RMN.

3^e échantillon : Dans un flacon pesé et étiqueté, ajoutez 20 à 30 mg de produit réactionnel brut séché puis dissolvez-le dans 200 μl de CDCl_3 . Notez le poids de l'échantillon. Fermez le flacon à l'aide d'un bouchon et mettez-le de côté pour l'analyse RMN.

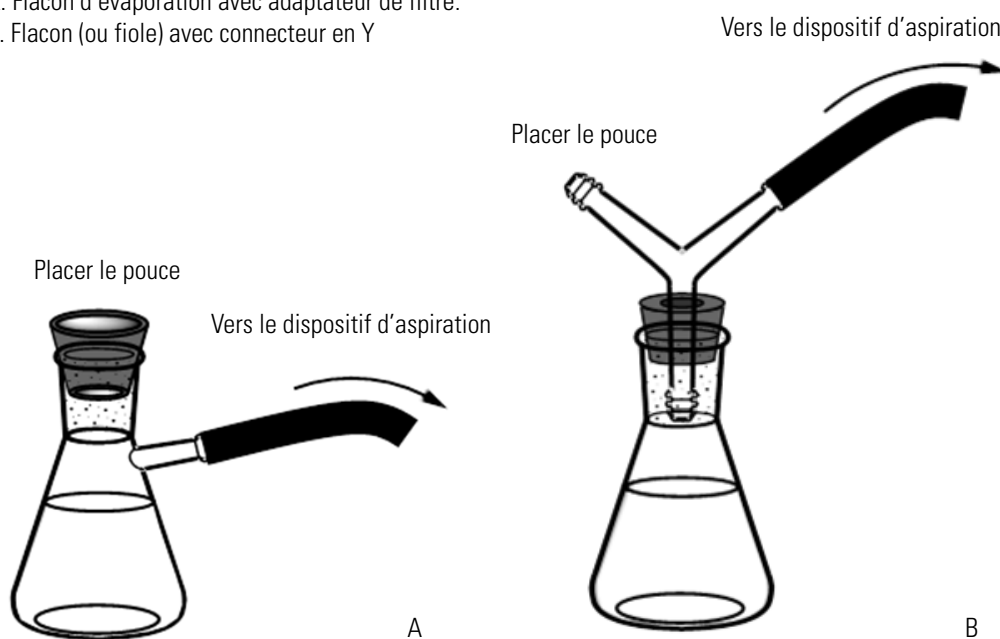
4^e échantillon de chromatographie : Dans un flacon pesé et étiqueté, mesurez l'équilibre du produit réactionnel brut. Notez le poids de l'échantillon. Dissolvez-le dans une quantité minimale de dichlorométhane. Une fois l'échantillon dissout, ajoutez environ 300 mg de gel de silice (pré-pesé) puis mélangez soigneusement la solution. Évaporez le solvant au bain-marie en évitant de provoquer un bouillonnement brusque. (Rappel : le dichlorométhane bout à 41 °C) Cet échantillon est utilisé pour la chromatographie.

Fractions de chromatographie

Avant de préparer ces échantillons, le solvant d'éluion doit s'être évaporé. Pour cela, il existe un moyen rapide : l'évaporation sous vide. Utilisez un flacon de filtration relié à une trompe à eau et muni d'un collier en néoprène de forme conique (ou d'un bouchon en caoutchouc avec une ouverture) comme illustré à la Figure 1. Contrôlez la pression du vide à l'aide du pouce. Sous pression réduite, le point d'ébullition des solvants éluants est réduit au niveau thermique où la chaleur de votre main suffit pour provoquer l'ébullition. En l'absence de flacon sous vide de 25 ml, une méthode alternative consiste à élaborer un appareil similaire à l'aide d'un flacon ordinaire (ou d'une fiole) en utilisant un bouchon doté d'une ouverture et un raccord en Y.

Figure 1

- A. Flacon d'évaporation avec adaptateur de filtre.
B. Flacon (ou fiole) avec connecteur en Y



Fraction 1 : Recueillez la fraction 1 dans un flacon à vide de 25 ml, un flacon de 25 ml ou une fiole de 7 ml, pesés et étiquetés au préalable. Séchez, pesez et notez la quantité d'échantillon récupérée. Ajoutez 200 μ l de CDCl_3 . Fermez le flacon à l'aide d'un bouchon et mettez-le de côté pour l'analyse RMN.

Remarque La quantité restante de ferrocène doit être extrêmement faible. Dans le cas où moins de 15 mg de matériel est disponible, préparez une solution pour la fraction 2.

Fraction 2: Recueillez la fraction 2 dans un flacon à vide de 25 ml, un flacon de 25 ml ou une fiole de 7 ml, pesés et étiquetés au préalable. Séchez, pesez et notez la quantité d'échantillon récupérée. Ajoutez 200 μ l de CDCl_3 . Fermez le flacon à l'aide d'un bouchon et mettez-le de côté pour l'analyse RMN.

Remplissage de la colonne

Quelle que soit l'échelle (micro ou macro) utilisée, il est important, pour garantir le succès de la chromatographie sur colonne, de remplir la colonne de la manière la plus homogène qui soit, de sorte qu'elle soit exempte de poches d'air et d'intervalles vides (« trous dans la colonne ».) Deux méthodes de remplissage de la colonne sont utilisées : le remplissage par voie sèche (poudre) et le remplissage par suspension (bouillie). Avec le remplissage par voie sèche, l'adsorbant (gel de silice ou d'alumine) est ajouté directement à la colonne et « tassé » en tapotant les bords de la paroi pour éliminer les fractionnements, les intervalles et les poches d'air ; le premier solvant d'élution est ensuite ajouté pour humidifier la colonne. Avec le remplissage par suspension, un mélange sous forme de bouillie d'adsorbant et de solvant d'élution est d'abord préparé, puis versé dans la colonne. La méthode préférée est le remplissage par suspension, plus efficace pour réduire les intervalles vides et les bulles d'air ; cette technique peut cependant être difficile à réaliser, puisque l'adsorbant doit rester en suspension pendant le transfert dans la colonne.

Méthode de remplissage par voie sèche

Le procédé de remplissage par voie sèche est recommandé pour les colonnes à micro-échelle utilisant une pipette Pasteur.

1. Retirez l'extrémité en coton d'un coton-tige, ou utilisez une boule de coton de la taille d'un pois, et placez ce coton dans une pipette Pasteur.

Utilisez un bâton de bois ou une tige d'agitation pour le tasser en place. Ne le tassez pas de manière excessive.

2. Ajoutez environ 5 ml d'adsorbant en utilisant un becher de 10 ml.
3. Ajoutez environ 5 à 6 cm d'adsorbant sec. Laissez ~ 3 cm en haut de la colonne pour le matériau pré-adsorbé.

L'utilisation de papier de pesage plié est indiquée pour le transfert de l'adsorbant dans la colonne.

4. Remplissez la colonne en tapotant doucement le côté de la colonne avec une tige d'agitation ou une spatule, ou en tapotant la colonne contre la paillasse, en alternant.

Ajoutez plus de matériau s'il convient de remplir davantage la colonne.

5. Une fois l'échantillon 4 préparé pour la chromatographie, pré-éluez la colonne avec de l'hexane (le premier éluant).

Ne laissez pas la colonne sécher ; veillez à ce qu'un petit volume d'éluant reste au-dessus de la colonne.

6. Utilisez une seringue jetable ou une pipette pour ajouter du solvant supplémentaire, si nécessaire.

Méthode de remplissage par suspension

Le remplissage d'une colonne à pipette Pasteur par suspension est difficile, car le diamètre d'ouverture de la pipette est réduit, et la suspension doit être introduite rapidement. Cette technique convient mieux à la préparation d'une colonne chromatographique à macro-échelle, qui utilise une burette (p. ex.).

1. Versez de l'adsorbant dans un becher de 25 ml, jusqu'à hauteur du repère de 5 ml approximativement.
2. Ajoutez de l'hexane pour hydrater initialement l'adsorbant, puis davantage d'hexane en créant des tourbillons pour produire une suspension.

Remarque Si vous utilisez des colonnes de grande taille, augmentez la quantité d'adsorbant et de solvant en conséquence. Fermez le robinet, puis ajoutez du solvant à l'aide d'une burette jusqu'à un tiers de la hauteur de la colonne environ.

3. Faites ensuite tourbillonner le mélange pour produire une suspension et éliminer simultanément les bulles d'air, puis versez rapidement la suspension dans la colonne.
4. Remplissez jusqu'à une hauteur d'environ 5 à 6 cm. Laissez ~ 3 cm en haut de la colonne pour le matériau pré-adsorbé.
5. Tapotez le côté de la colonne pour tasser l'adsorbant.
6. Ne laissez pas la colonne sécher ; veillez à ce qu'un petit volume d'éluant reste au-dessus de la colonne.
7. Utilisez une seringue jetable ou une pipette pour ajouter du solvant supplémentaire, si nécessaire.

Ajout de l'échantillon

Versez sur le haut de la colonne l'intégralité du 4^e échantillon pour chromatographie, en tapotant doucement pour tasser la poudre sèche.

Chromatographie d'un mélange de ferrocène et d'acétylferrocène

Élution de la colonne

Deux fractions seront recueillies. La première fraction est éluee à l'aide d'hexane. La seconde fraction est éluee à l'aide d'un mélange à parts égales d'hexane et d'éther diéthylique.

❖ **Pour appliquer la technique « flash » à la chromatographie sur colonne**

1. À l'aide d'une pipette, ajoutez le solvant d'élution afin de remplir le volume restant de la colonne.

2. Utilisez une poire pour pipette pour « pousser » le solvant à travers la colonne

Lorsque le solvant s'infiltré à travers la colonne par la seule force de la gravité, le processus est très lent. La technique de chromatographie rapide, dite « flash », accélère le processus.

3. Créer un « sceau » léger en créant une pression, et brisez le sceau avant de relâcher la pression au niveau de la poire.

Veillez à ne pas aspirer le solvant et le matériau de la colonne dans la poire de la pipette.

Même en poussant le solvant, maintenez toujours le niveau de solvant juste au-dessus du matériau dans la colonne. Ajoutez du solvant supplémentaire, si nécessaire.

4. Recueillez le solvant dans un petit becher à déchets au fur et à mesure de son passage à travers la colonne, jusqu'à ce que la bande jaune se rapproche de la partie supérieure du bouchon de coton.

Le ferrocène (fraction 1) est élué en premier avec de l'hexane et apparaît sous forme de bande jaune.

5. Recueillez la fraction 1 dans le flacon pesé et étiqueté.

6. Fermez le flacon à l'aide d'un bouchon et mettez-le de côté.

7. Remplacez le récipient de déchets sous la colonne.

8. Passez au prochain solvant d'élution.

L'acétylferrocène est élué en suivant (fraction 2) à l'aide d'un mélange à parts égales d'hexane et d'éther diéthylique, et apparaît sous forme d'une bande orange.

9. Maintenez un niveau de solvant juste au-dessus du matériau dans la colonne.

10. Poursuivez la collecte de solvant dans le becher à déchets jusqu'à ce que la bande orange s'approche du haut de la boule de coton ; changez de becher et recueillez cette fraction dans le flacon étiqueté Fraction 2.

11. Fermez le flacon à l'aide d'un bouchon et mettez-le de côté.

12. Évaporez les solvants à partir des deux flacons (ou fioles) et déterminez les poids des résidus bruts.

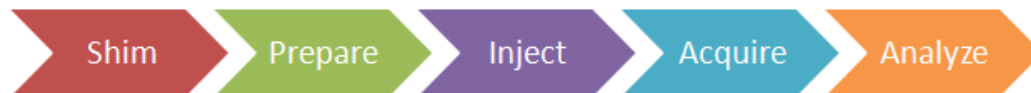
13. **En option** : Recristallisez les fractions à partir d'une quantité minimale d'hexane chaud.

14. **En option** : Isolez et séchez les cristaux. Déterminez leurs poids et leurs points de fusion.

15. Calculez le pourcentage de récupération des produits bruts et recristallisés.

Procédure instrumentale

La procédure générale d'analyse des échantillons au moyen d'un spectromètre de RMN picoSpin est la suivante :



Homogénéisation

Assurez-vous que le spectromètre RMN est prêt à accepter des échantillons et que le champ est homogénéisé.

Préparation

1. Vider la cartouche capillaire de son liquide d'homogénéisation en injectant de l'air avec la seringue
2. Rincez la cartouche avec 0,1 ml de chloroforme, puis déplacez le solvant avec une poussée d'air.

Dans votre spectre d'échantillon, un signal faible peut apparaître à 7,24 ppm, dû au CHCl_3 résiduel ; il peut être utilisé pour décaler le spectre de référence.

3. Mettez en route le script OnePulse selon les paramètres indiqués dans le tableau Script d'impulsion.

Injection

1. À l'aide d'une seringue neuve jetable en polypropylène de 1 ml munie d'une aiguille à pointe ronde de jauge 22 de 1,5 pouces (3,8 cm), aspirez une aliquote de 0,2 ml d'échantillon.
2. Injectez environ la moitié de l'échantillon.

Vérifiez que toutes les bulles d'air ont été évacuées de la cartouche en examinant la tubulure de vidange.

3. Fermez les ports d'entrée et de sortie avec des bouchons en PEEK.

Acquisition

1. Exécutez le script OnePulse en respectant les valeurs fournies dans le tableau de paramètres.
2. Une fois le script OnePulse terminé, préparez la cartouche pour le prochain utilisateur en déplaçant l'échantillon hors de la cartouche selon le protocole suivant : air, solvant, air.

Script d'impulsion : OnePulse

Paramètre	Valeur
fréquence tx (tx)	fréquence de Larmor des protons (MHz)
balayages (ns)	16
durée de l'impulsion (pl)	durée de l'impulsion de 90° spécifique à l'instrument
temps d'acquisition (aq)	750 ms
délai de récupération rx (r1)	500 µs
délai de répétition de la séquence d'imp. T1 (d1)	8 s
largeur de bande (bw)	4 kHz
atténuation post-filtre (pfa)	10 (11) ^a
correction de phase (ph)	0 degré (ou n'importe quelle valeur)
filtre exponentiel (LB)	0 Hz
points max. sur le graphique	400
durée max. sur le graphique	250 ms
fréq. min. sur le graphique	-200 Hz
fréq. max. sur le graphique	+1000 Hz
remplissage zéro (zf)	8192
données align.-moy.	✓
graphique en temps réel	✓
moy. JCAMP	✓
ind. JCAMP	Non vérifiée

^a Choisissez les valeurs de pfa par défaut de l'instrument

Traitement

Téléchargez les fichiers de spectres JCAMP expérimentaux et ouvrez-les après importation dans Mnova™. Le signal de précession libre (FID) fera l'objet d'une transformation automatique de Fourier ; un spectre sera affiché. Pour chaque spectre, appliquez les étapes de traitement suivantes en utilisant les paramètres fournis :

Fonction	Valeur
Remplissage zéro (zf) et prédiction linéaire (LP)	16 k
Prédiction avant (FP)	À partir de : → 16 k
Prédiction arrière (BP)	À partir de -2 → 0
Correction de phase (PH)	PH0 : Ajuster manuellement
	PH1 : 0
Apodisation	
Exponentielle (LB)	0,6 Hz
Premier point	0,5
Référence de décalage (CS)	Référencer manuellement
Désignation pic (pp)	Sélectionner les pics manuellement
Intégration (I)	Sélection automatique
Analyse de multiplets (J)	-

1. Importez chaque fichier de données dans le même espace de travail dans Mnova. Appliquez manuellement la correction de phase ph0 à chaque spectre.
2. Changez manuellement de référence pour chaque spectre en utilisant l'outil TMS de Mnova.
3. Attribuez le signal TMS (0 ppm) ou le signal CHCl₃ (7,24 ppm), selon le signal présent.
4. Identifiez et attribuez chaque signal dans le spectre.
5. Enregistrez le document Mnova, imprimez tous les spectres et collez-les dans votre carnet de laboratoire.

Résultats

Le spectre RMN ^1H d'une solution de ferrocène 0,5 M dans du CDCl_3 est présenté à la Figure 2a et la Figure 2b. Le spectre est dominé par un signal centré à 4,14 ppm, dû à l'échantillon cible. En raison de cette grande symétrie métallocène, le singulet provient de l'excitation de 10 protons aromatiques bis (cyclopentadiényl) chimiquement et magnétiquement équivalents.

Figure 2a

Spectre ^1H NMR (45 MHz) complet d'une solution de ferrocène 0,5 M dans du CDCl_3

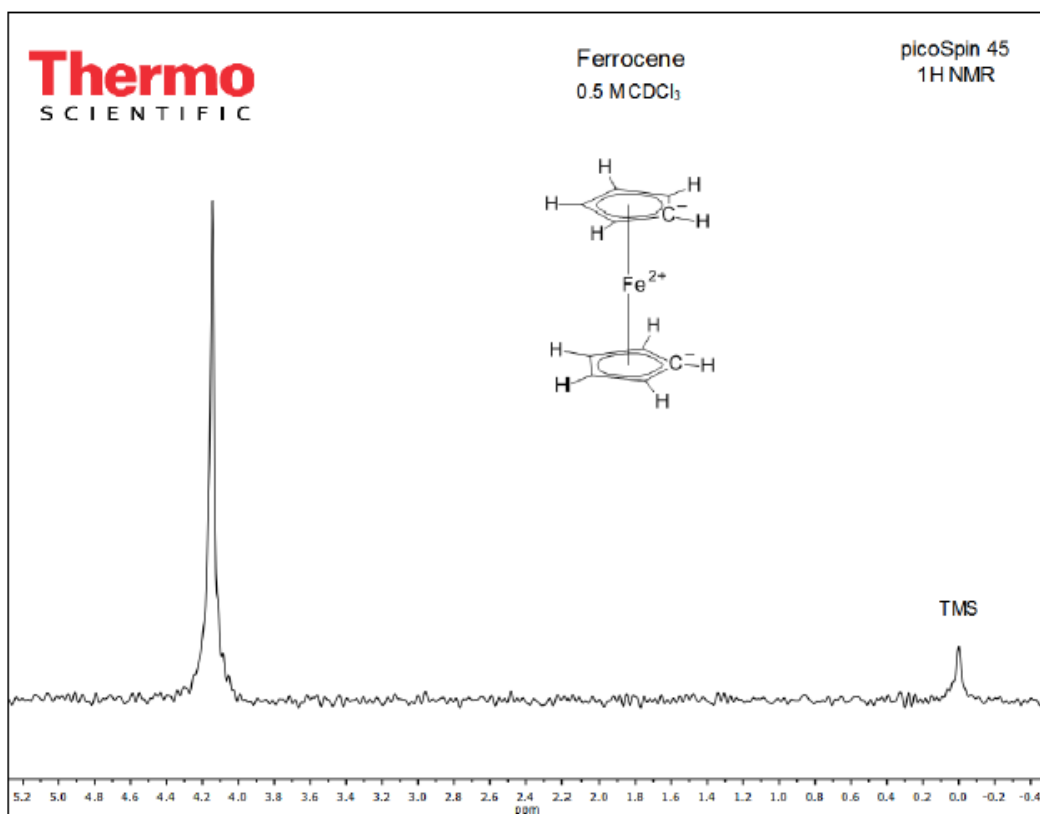
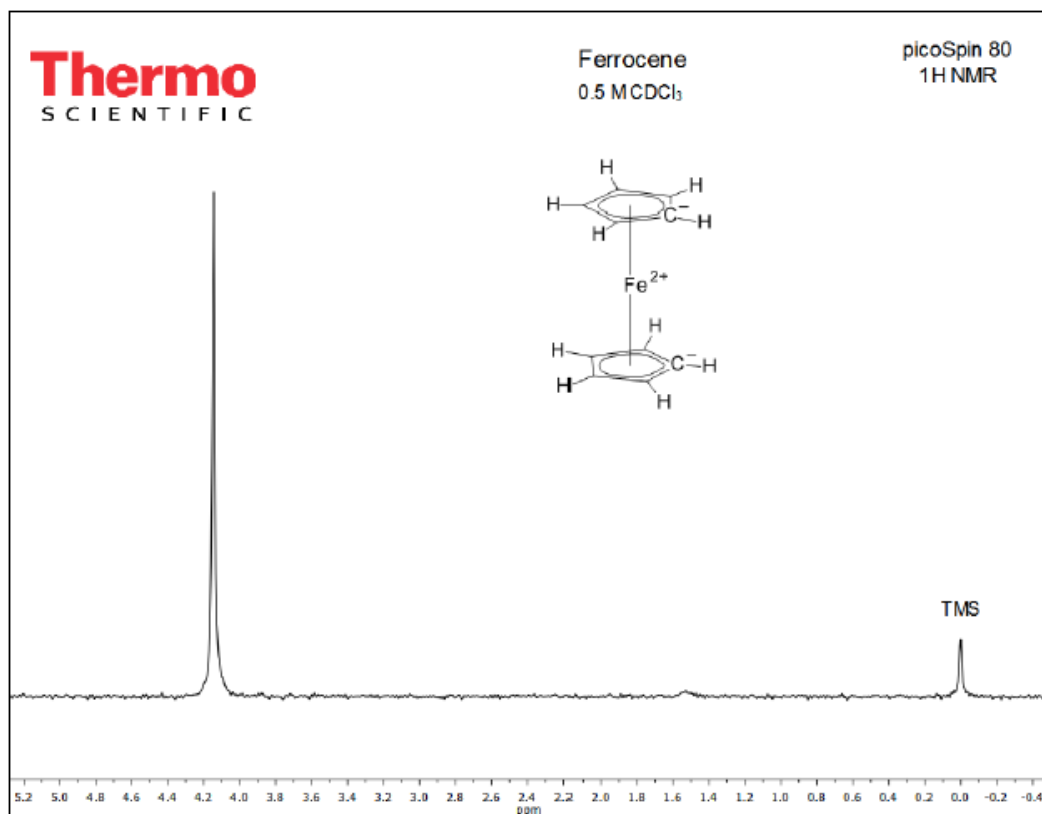


Figure 2b

Spectre RMN ^1H (82 MHz) complet d'une solution de ferrocène 0,5 M dans du CDCl_3



Le spectre RMN ^1H d'une solution d'acétylferrocène 0,5 M dans du CDCl_3 est présenté à la [Figure 3a](#) et la [Figure 3b](#). L'acylation de l'un des cycles cyclopentadiényles aromatiques perturbe la symétrie initiale du ferrocène, résultant en trois signaux de protons de cyclopentadiényle et un (1) signal de proton d'acétyle. Le singulet apparaissant à 2,38 ppm, dénommé « c », résulte de l'excitation de 3 protons d'acétyle ($-\text{CH}_3$). Le singulet apparaissant à 4,19 ppm, dénommé « b », résulte de l'excitation de 5 protons sur le cycle cyclopentadiényle non substitué. Les deux groupes de signaux multiplets figurant à 4,48 et 4,76 ppm, dénommés « a », résultent de l'excitation de 4 protons sur le cycle cyclopentadiényle substitué. Les deux protons des cycles les plus proches du groupe d'acétyle sont plus fortement déblindés et se déplacent davantage vers le bas champ à 4,76 ppm, tandis que les deux autres protons du cycle, étant plus blindés, apparaissent à 4,46 ppm. Les multiples structures dérivent du couplage de non-premier ordre des protons adjacents sur le cycle substitué.

Figure 3a

Spectre RMN ^1H (45 MHz) complet d'une solution d'acétylferrocène 0,5 M dans du CDCl_3

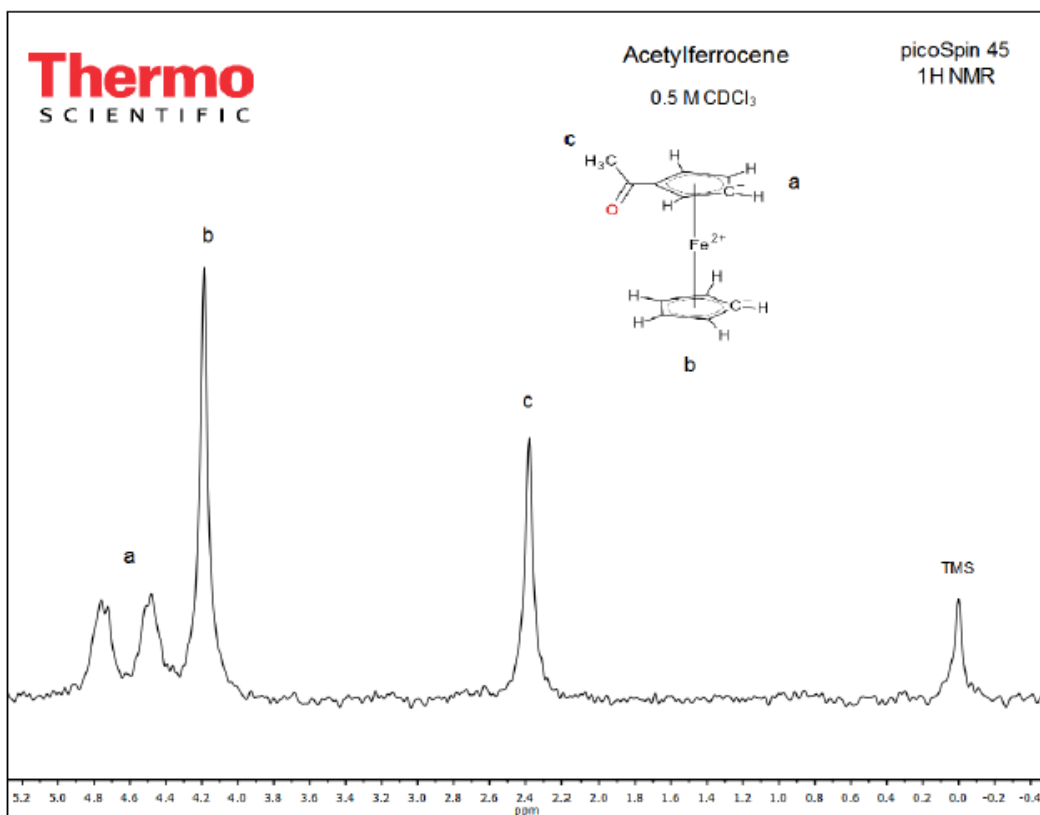
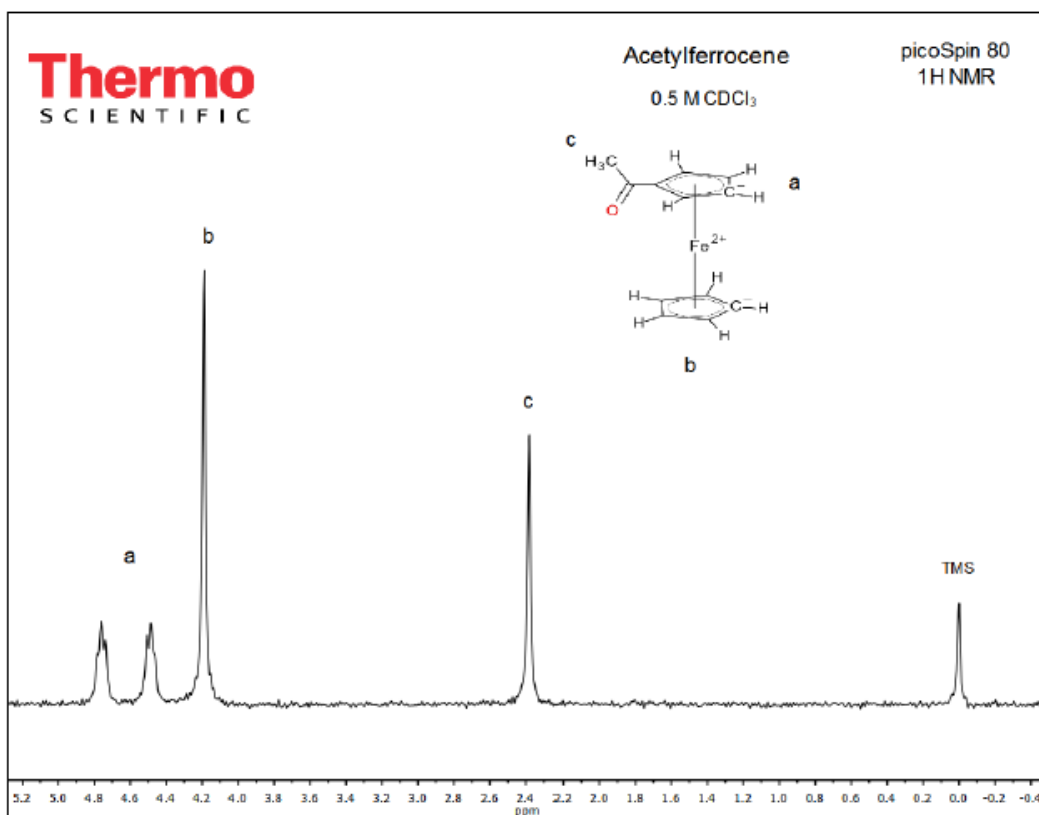


Figure 3b

Spectre RMN ^1H (82 MHz) complet d'une solution d'acétylferrocène 0,5 M dans du CDCl_3



La [Figure 4a](#) et la [Figure 4b](#) présentent le spectre RMN ^1H du produit réactionnel isolé brut, l'acétylferrocène, dans du CDCl_3 . Le singulet d'acétyle caractéristique et les doubles structures multiplets du cycle d'acétylferrocène substitué sont évidents dans ce spectre de solution. Le signal du proton du cycle non substitué apparaît à 4,19 ppm. Le pic du ferrocène qui n'a pas réagi apparaît sous forme d'épaulement (petit pallier) du côté du haut champ (4,14 ppm) du signal d'acétylferrocène. Ces groupes de signaux, les structures multiplets doubles ou les protons du groupe acétyle, aident à distinguer l'acétylferrocène du ferrocène dans le spectre RMN du mélange. Pour le diacétylferrocène, la substitution d'acétyle survenant sur chaque cycle cyclopentadiényle ne comprendrait que trois signaux : le doublet de multiplets à 4,48 et 4,76 ppm, respectivement, et un signal d'acétyle à 2,38 ppm. Il se distingue de l'acétylferrocène par l'absence de signal de cyclopentadiényle non substitué. L'intégration du spectre peut révéler la présence de diacétylferrocène. Le rapport du signal prévu pour l'acétylferrocène est de 2:2:5:3 ; tout écart par rapport à ces valeurs suggère la présence de diacétylferrocène.

Figure 4a

Spectre RMN ^1H (45 MHz) complet d'une solution 0,5 M de produit de réaction brut (acétylferrocène) dans du CDCl_3 avant purification sur colonne

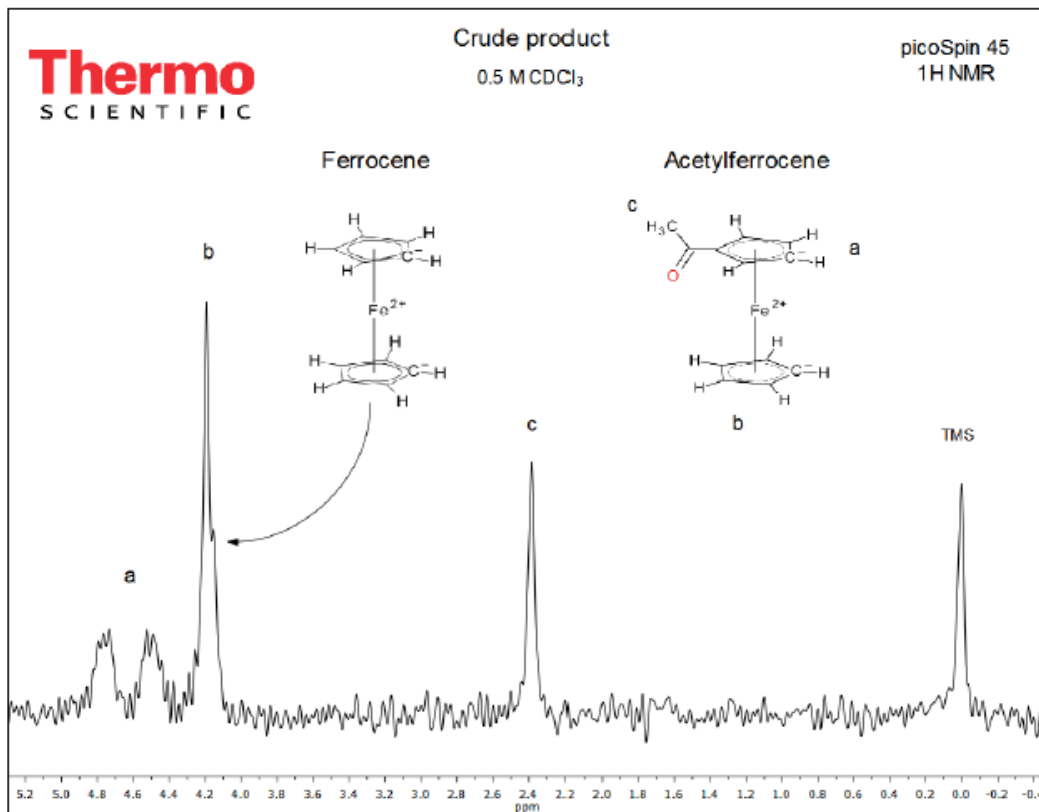
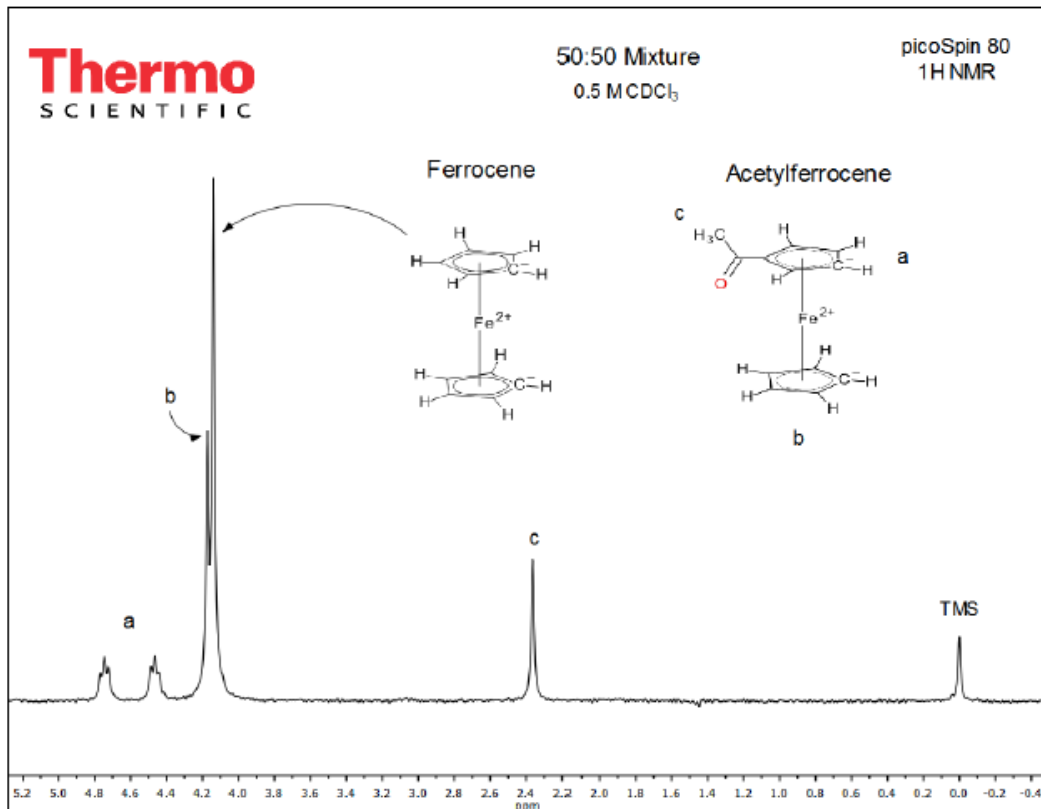


Figure 4b

Spectre RMN ^1H (82 MHz) complet d'une solution 0,5 M à parts égales de ferrocène et d'acétylferrocène dans du CDCl_3



Le spectre RMN du produit purifié, isolé et élué provenant de la colonne de chromatographie, la fraction 2, puis recristallisé, est représenté à la figure 5. Similaire au spectre du produit brut (représenté à la Figure 4a et à la Figure 4b), ce spectre montre les doubles structures de multiplet caractéristiques de l'acétylferrocène et le singulet d'acétyle à 2,38 ppm. L'épaule du pic, dû au ferrocène du côté du haut champ du cycle cyclopentadiényle non substitué du signal de l'acétylferrocène, est visiblement absent, comme prévu, suite à la chromatographie du produit sur colonne de gel de silice.

Tableau 1 Données spectrales NMR¹H

Figure	Composé	Groupe de signaux	Déplacement chimique (ppm)	Nuclides	Multiplicité
2-5	TMS	Si(CH ₃) ₄	0	12 H	Singulet
2, 4, 5	Ferrocène	Fe[C ₅ H ₅] ₂	4,14	10 H	Singulet
3-5	Acétylferrocène	Fe[C ₅ H ₅]C ₅ H ₄ C(O)CH ₃	2,38	3 H	Singulet
		Fe[C ₅ H ₅]C ₅ H ₄ C(O)CH ₃	4,19	5 H	Singulet
		Fe[C ₅ H ₅]C ₅ H ₄ C(O)CH ₃	4,48	2 H	Triplet
		Fe[C ₅ H ₅]C ₅ H ₄ C(O)CH ₃	4,76	2 H	Triplet
	Eau	HOD	4,65	1 H	Singulet
	Chloroforme	CHCl ₃	7,24	1 H	Singulet
	Acétone	O=C(CH ₃) ₂	2,05	6 H	Singulet

Commentaires

Les défis de cette expérience de laboratoire sont multiples, et en grande partie liés à la préparation et à l'utilisation d'une colonne à micro-échelle :

- préparation d'une colonne à micro-échelle dans une pipette Pasteur (raison pour laquelle le remplissage par voie sèche est préférable)
- maintien d'un volume de solvant adéquat au-dessus de la couche d'échantillon dans la colonne, tout en appliquant une pression avec une poire pour pipette
- petit espace de tête au-dessus de l'échantillon dans la colonne après l'ajout du mélange pré-adsorbé d'alumine puis du solvant
- évaporation de quantités relativement importantes de solvant d'élution.

Le volume d'eau glacée (1 ml) et d'hydroxyde de sodium (~3 ml) ajouté au tube de réaction amène le volume total de liquide à proximité du sommet du tube, ce qui rend difficile le mélange de la solution. L'utilisation d'une tige d'agitation en verre est préconisée pour mélanger la solution.

Acylation de Friedel-Crafts : picoSpin 45 et picoSpin 80

Informations de commande

Page laissée intentionnellement blanche.