

AC II Praktikum SoSe 04

Julia Blechinger, Sandra Christian
Saal K
Assistent: Alexander Kalisch
Durchführung: 12.05.04

Protokoll zur Präparatengruppe 9: metallorganische Verbindungen Darstellung von Ferrocen

I. theoretischer Hintergrund

allgemein:

Metallocele werden allgemein Komplexe mit der Formel Cp_2M genannt, wobei M ein Übergangsmetall ist. (Cp = Cyclopentadienyl) Teilweise existieren aber auch die Komplexe CpM (M= Ni, Cu, Ag, Au), Cp_3M (M= Sc, Y, La, Ac, Ti) oder Cp_4M (M= Ti, Zr, Hf, Nb, Ta).

Der Name Metallocen soll zum Ausdruck bringen, dass, in der Reaktivität, eine gewisse Ähnlichkeit zu den Aromaten besteht. So kann z.B. der Cyclopentadienylligand im Ferrocen mit Hilfe eines Friedel-Crafts-Katalysators acyliert werden.

Der erste Vertreter der Metallocele war Ferrocen, ein orangener Feststoff (Strukturaufklärung in den 1950er Jahren).

In den Metallocele ist das Metallatom (z.B. Eisen beim Ferrocen) zwischen zwei parallelen carbocyclischen Ringen gebunden. Man nennt diese Verbindung deshalb auch „Sandwich-Verbindungen“.

Metallorganyle mit freien Koordinationsstellen werden in der präparativen Chemie als Katalysatoren eingesetzt. Sie bringen die Reaktionspartner durch Koordination in räumliche Nähe und versetzen sie in einen aktivierten Zustand.

Um die Rückgewinnung zu vereinfachen, können die Verbindungen beispielsweise auf einen polymeren Träger aufgebracht werden welcher in der Reaktionslösung unlöslich ist.

Eine weitere Möglichkeit ist den Katalysator durch eine hydrophile Gruppe wasserlöslich zu machen. Bei einer Reaktion in organischer Phase kann der Katalysator so mit Hilfe von Wasser extrahiert werden.

Ferrocen:

Ferrocen ist ein oranger Feststoff. Die Liganden sind ekliptisch angeordnet. Wobei die Rotationsbarriere zur gestaffelten Anordnung nur 7 kJ/mol beträgt. Bei Raumtemperatur kristallisiert es in monokliner Form. Durch Fehlordnung im Kristallgitter wird eine gestaffelte Konformation einzelner Moleküle vorgetäuscht. Weiterhin ist das Molekül diamagnetisch (keine ungepaarten Elektronen) und besitzt kein Dipolmoment.

Der Ligand Cyclopentadienyl ist ein 5-Elektronendonator. Eisen selbst hat 8 Valenzelektronen. Das Ferrocen hat somit mit 18 Valenzelektronen eine abgeschlossene Edelgasschale und ist deshalb gegen Oxidation (Luftsauerstoff) und thermisch (bis 500°C) stabil.

Die Existenz der anderen Metallocene (erfüllen die 18-Elektronenregel nicht) kann wie folgt erklärt werden:

Im Ferrocen sind alle bindenden und nichtbindenden Molekülorbitale voll besetzt. Andere Verbindungen wie z.B. Manganocen haben hingegen ein Valenzelektron zu wenig. Die obersten (im Ferrocen noch voll besetzten) MOs sind aber nur schwach bindend. Die nicht vollständige Besetzung dieses Orbitals destabilisiert die Verbindung somit kaum.

Bei Verbindungen wie z.B. dem Cobaltocen (mehr Elektronen als Ferrocen) muss hingegen das LUMO besetzt werden. Auch dieses Orbital ist nur schwach antibindend und führt somit nur zu einem geringen Verlust der Bindungsenergie.

II. Darstellung

III.

Durchführung:

Zunächst wurden ca. 30 ml Dicyclopentadien-Lösung bis zur thermischen Spaltung der Monomere destilliert. Hierbei war darauf zu achten, dass das **Destillat** stark gekühlt wurde (Trockeneis/Ethanol Gemisch) um eine Rückreaktion (Diels-Alder-Reaktion) zum Dimer zu vermeiden.

Während der Destillation wurde bereits das Eisen(II)chlorid unter Stickstoffatmosphäre (Gefahr der Oxidation durch Luftsauerstoff zu FeCl_3) in 25 ml DMSO gelöst.

In einem Dreihalskolben mit Rührfisch wurden 60 ml DME und 25g KOH vorgelegt. 5,5ml der frisch destillierten Cyclopentadienyl-Lösung wurden zugegeben (rühren). Dann wurde das System mehrere Minuten mit Stickstoff gespült (Sauerstoff vertreiben).

Innerhalb von 30 Minuten wurde nun die Eisenchloridlösung zugetropft (Tropftrichter). Die Lösung färbte sich nach einiger Zeit gelb (gelöstes Ferrocen), weiterhin entstand ein schwarzer Feststoff (Eisenoxid). Nach weiteren 30 Minuten rühren wurde die Lösung auf eine Mischung aus 300g Eis und 90 ml 6M HCl geschüttet. Das Ferrocen fiel als oranger Feststoff aus. Nach ca. 15 min wurde die Lösung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Nacht an Luft getrocknet.

Aufbau:



Ansatz:

	<i>M (g/mol)</i>	<i>n (mol)</i>	<i>m (g)</i>	<i>V (ml)</i>	
Dicyclopentadien	132,21	-----	-----	30	Dichte:0.98 g/ml
Cyclopentadien	65,09	ca.0.08	-----	5,5	?
Dimethoxyethan	90,12	-----	-----	60	Lösemittel
Dimethylsulfoxid	78,13	-----	-----	25	Lösemittel
KOH	56,11	0,44	25	-----	
FeCl ₂ ·4H ₂ O	198,81	0,03	6,5	-----	

Ausbeute:

100% Ausbeute entsprechen 0,03 mol, d.h. 5,5812 g

tatsächliche Ausbeute: 1,5 g d.h. 26,87 %

Leider liegt kein Literaturwert als Vergleich vor.

Verluste können dadurch erklärt werden, dass sich das Eisenchlorid nicht quantitativ gelöst hat und beim Überführen in den Tropftrichter vom Bodensatz abdekantiert wurde.

III.Sicherheitshinweise:

Dicyclopentadien:

R 11-20/22-36/37/38-51/53

Leichtentzündlich. Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken. Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut. Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

S36/37-61

Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

Dimethoxyethan:

R 60-61-11-19-20

Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Leichtentzündlich. Kann explosionsfähige Peroxide bilden. Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen

S 53-16-24/25-37-45

Exposition vermeiden – Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen. Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden. Geeignete Schutzhandschuhe tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

Dimethylsulfoxid:

R 36/38

Reizt die Augen und die Haut

S 26

Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren

KOH:

R 22-35

Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Verursacht schwere Verätzungen

S26-36/37/39-45

Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

Eisen(II)Chlorid:

R 22-38-41

Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Reizt die Haut. Gefahr ernsthafter Augenschäden

S 26-39

Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

Ferrocen:

R 22-51/53

Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

S 61

Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen