

# Protokoll-Vorlage

## Sehr geschätzte Studenten

Das Praktikum, das Sie hier an der Universität absolvieren, wird sehr anstrengend sein. Sie werden dafür eine sehr gute Ausbildung in organischer Chemie erhalten. Erfahrungsgemäß kommen durch den Praktikumsstress immer wieder Beschwerden, besonders dass die Ausbildung zu umfassend und zu zeitintensiv ist. Wir bilden Sie so aus, dass Sie danach eine anspruchsvolle Examensarbeit in der Chemie machen können und auch eine Doktorarbeit in Zukunft möglich ist. Sollten Sie damit unzufrieden sein, wenden sie sich bitte direkt an Prof. Nubbemeyer (und nicht an ihre Assistenten).

Alle Protokolle haben das **Deckblatt!** Dort werden Name, Versuchsnummer und zuständiger Assistent eingetragen. Ein Protokoll besteht meist aus mehreren Seiten, die entweder in einer **Klarsichthülle** oder durch **Tackerklammern** zusammengehalten werden. Lose Blätter sind kein Protokoll! Nun zum Inhalt:

### Vorprotokoll enthält:

**Brutto-Reaktionsgleichung**, die stöchiometrisch **richtig** ist (s.u.!), **Ansatz-Tabelle** (s.u.) mit **einzusetzenden Mengen** (daher Ansatz-tabelle!) und **erwarteten** Produktmengen (entsprechend der Literaturlausbeute oder der Theorie), den besonderen Gefahren jeder verwendeten Chemikalie, d.h. **R+S-Sätze** in **ausgeschriebener Form**, **Mechanismus (s.u.)**, **Apparaturskizze** und einer Versuchsanleitung **in eigenen Worten**. Die Anleitung aus dem Skript abschreiben ist völliger Blödsinn, denn lesen können wir auch! Ihr sollt zeigen, dass ihr die Anleitung verstanden habt, also formuliert sie selber! Die „Fragen vor dem Versuch“ und innerhalb des Skriptes werden beantwortet.

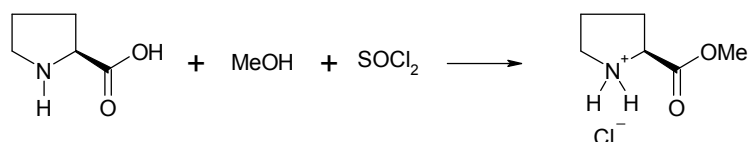
Das Vorprotokoll ist dem Vorbesprechungsassistenten spätestens unmittelbar vor der Vorbesprechung zu übergeben.

Für die Vorbesprechung gilt:

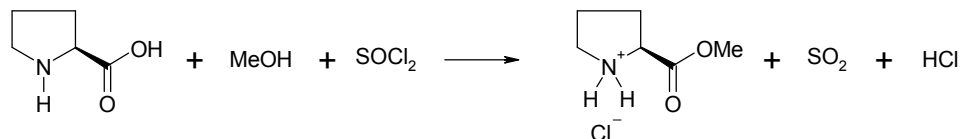
Alle Chemikalien und Lösungsmittel, die im Versuch vorkommen, müssen mit Strukturformel und Gefahrenpotenzial bekannt sein. Ihr müßt den Reaktionsmechanismus kennen. Außerdem sollt ihr euch überlegen, welche Spektroskopie sinnvollerweise verwendet wird um das Produkt zu charakterisieren.

### Protokoll:

Jedes Protokoll beginnt mit der **Brutto-Reaktionsgleichung** (*Hinweis: Achten Sie auf die **Stöchiometrie!!!!***). Wird zum Beispiel Prolin mit  $\text{SOCl}_2$  und Methanol zum Prolinmethylesterhydrochlorid umgesetzt, ist die Brutto-Reaktionsgleichung **nicht**:



### Sondern:



Über und unter den Reaktionspfeilen gibt es **keine Eintragungen**. Katalysatoren, Lösemittel und Hilfschemikalien tauchen nicht auf.

Nach der Brutto-Reaktionsgleichung kommt eine **Ansatz-Tabelle**, die anders als im Vorprotokoll, die tatsächlich eingesetzten Mengen enthält.

Zum Beispiel:

Edukte	Molgewicht	Summenformel	Menge	Mol	Volumen	Äquivalente	Dichte
Prolin	115,13g/mol	$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$	5g	43mmol	-	1	-
Thionylchlorid	118,97g/mol	$\text{SOCl}_2$	5,95g	50mmol	3,65ml	1,16	1,6
Methanol	32,04g/mol	$\text{CH}_4\text{O}$	39,55g	1230mmol	50ml	28	

Äquivalente gibt an, daß hier auf 1 Molekül Prolin 1,16 Moleküle Thionylchlorid und 28 Moleküle Methanol kommen. Daraus folgt, das Thionylchlorid im Überschuss verwendet wurde, und also die Ausbeute auf eingesetztes Prolin bezogen werden muss.

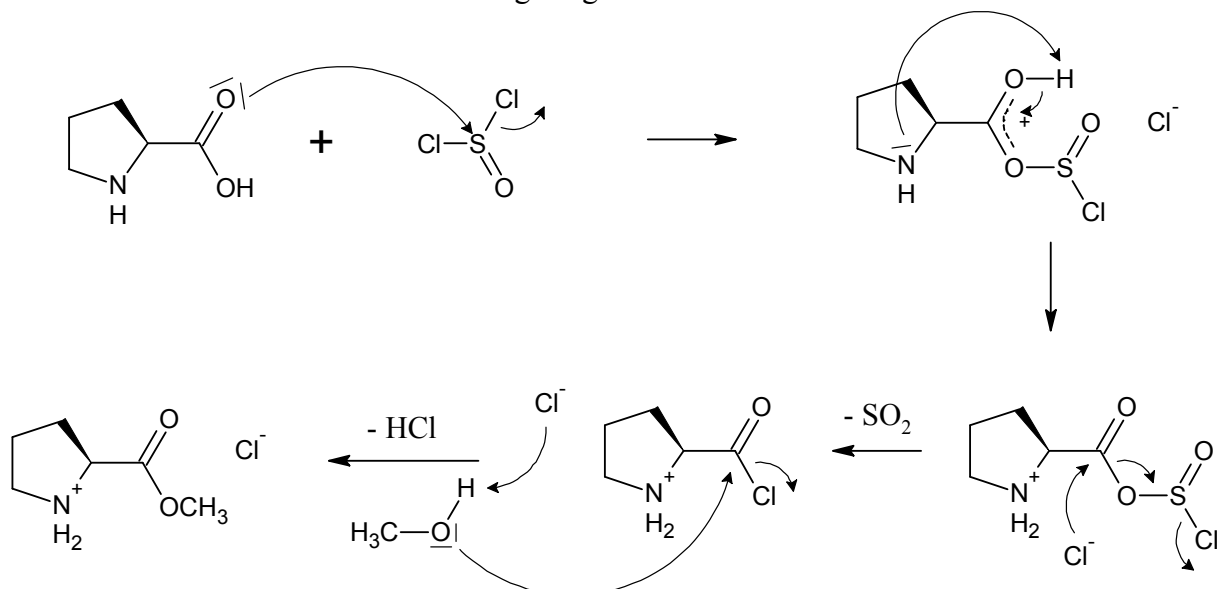
Zusätzlich soll angegeben werden, wieviel reines Produkt entstanden ist bzw. abgegeben wurde:

Produkt	Molgewicht	Summenformel	Menge	Mol	Volumen	Äquivalente	Dichte
Prolinmethyl- esterhydro- chlorid	165,62g/mol		7,12g	43mmol	-	0,73	-

Setzt ihr Flüssigkeiten ein müßt ihr zusätzlich noch die Dichte der Substanz und die Millilitermenge angeben; Brechungsindices sind ebenfalls sinnvoll.

Wird bei dem Versuch destilliert, müssen die Siedepunkte der zu trennenden Substanzen in die Tabelle. Im Durchführungsteil muß dann auch eine detaillierte Auflistung aller Fraktionen mit Siedetemperatur, Siededruck, Menge und Brechungsindices aufgeführt werden.

Dann wird der korrekte **Mechanismus** gezeigt:



Die Pfeile verlaufen entlang der Bewegung der Elektronen(paare). Über und unter den Reaktionspfeilen einzelner Schritte können Reagenzien eingreifen oder Produkte (z.B.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ ) aus dem Schema entnommen werden. Gleichgewichtsschritte werden durch Gleichgewichtspfeile dargestellt, irreversible Schritte durch einfache Reaktionspfeile. Aus dem Mechanismus wird die Wirkungsweise der verwendeten Katalysatoren klar.

Für Redoxreaktion mit Schwermetallsalzen genügt anstelle des Mechanismus eine korrekte Reaktionsgleichung.

Darauf folgt der **Durchführungsteil** (mit Datum des Versuchsbeginns):

Darin wird die genaue Versuchsdurchführung beschrieben, so wie Ihr es gemacht habt. Die Durchführung wird im Präteritum verfasst. Sie enthält alle Beobachtungen und besonders die Abweichungen vom Skript.

Beispiel:

„Im 250ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 5,0 g Prolin in 50ml Methanol gelöst und auf 0°C gekühlt. Es wurden 3,65 ml Thionylchlorid langsam (1 Tropfen pro Sekunde) zugetropft. Das entstandene HCl und SO<sub>2</sub> wurde mit einem Schlauch über NaOH-Lösung geleitet bevor es in den Abzug kam. Dann wurde die Lösung 3h unter Rückfluß gekocht, und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das erhaltene gelbliche Öl wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet. Die Ausbeute betrug 7,12 g (100% d.Th.).“

Die eingesetzten Mengen gehören auch in den Durchführungsteil. Am Ende des Durchführungsteils muss die Ausbeute stehen. Feststoffe haben einen Schmelzpunkt und Flüssigkeiten einen Brechungsindex.

(Dieser unhandliche Glastopf mit klebrigem Deckel zum Trocknen im Vakuum wird „Exsikkator“ geschrieben. Wurde er verwendet, wird das Trocknungsmittel mit angegeben.)

### Jetzt kommt der Spektroskopie-Teil:

Von allen hergestellten Feststoffen wird ein **Schmelzpunkt** gemessen. Von allen Flüssigkeiten wird der **Brechungsindex** gemessen. Zu Schmelzpunkt oder Brechungsindex wird ein **Literaturwert** rausgesucht und angegeben. Zum Beispiel:

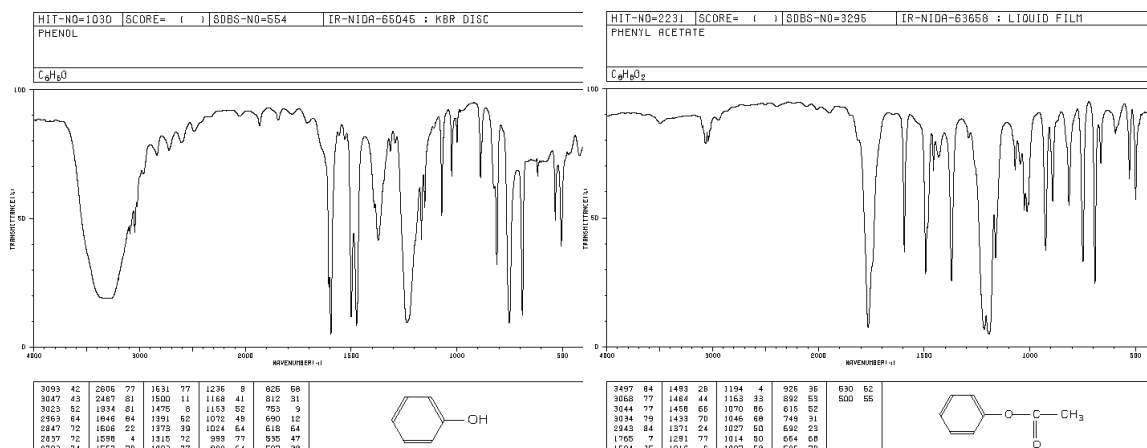
„Schmelzpunkt: 143°C (Lit.<sup>1</sup>:143°C)

1) Sudau,A.; Muench,W.; Bats,J.W.; Nubbemeyer,U. *J.Org.Chem.* **2000**,65,1710-1722“

Namen,V.; Name2,V. *abgekürzter Titel der Zeitschrift kursiv* **Jahreszahl fett**, *Band kursiv*, Seite von bis

Dass **richtig zitiert** wird, ist extrem wichtig. Noch was: Keiner verbietet, Wikipedia zum Suchen von Informationen zu verwenden. Als Literaturquelle ist „**Wikipedia**“ **aber unzulässig**, weil da jeder was schreiben kann. Meist sind bei Wiki-Artikeln unten Literaturstellen angegeben, auf die sich der Autor bezogen hat. Wenn ihr dort die Information (z.B. Schmelzpunkt) wiederfindet, könnt ihr natürlich diese Literaturstelle zitieren. (Es fragt nämlich auch keiner, wie ihr die Literaturstelle gefunden habt!).

Wird ein **IR-Spektrum** aufgenommen um zu überprüfen, ob sich das Edukt zum Produkt umgesetzt hat, müssen nicht alle Banden interpretiert werden. Interpretiert man alle Banden von Edukt und Produkt müssten oft 20 Banden in einer Tabelle ausgewertet werden.



Ist zum Beispiel das IR von Phenylacetat, das aus Phenol dargestellt wurde, zu interpretieren, soll nicht jede einzelne Bande in die Auswertungstabelle übernommen werden, sondern nur Banden die sich zwischen Edukt und Produkt unterscheiden.

Das sind in diesem Beispiel:

Bande [1/cm]	Schwingung	Edukt	Produkt
~3300	(O-H)-Valenzschwingung	vorhanden	Fehlt
2943	(C-H)-Valenzschwingung der Methylgruppe	fehlt	Vorhanden
1694	(C=O)-Valenzschwingung des Esters	fehlt	Vorhanden

Die anderen Banden zeigen zwar weitere Informationen, sind aber für die Frage, ob sich das Edukt zum Produkt umgesetzt hat, vernachlässigbar.

Je nach Assistent müssen die für die Struktur und funktionellen Gruppen des Moleküls charakteristischen Banden noch angegeben werden, zumindest sollte man sie kennen, da sie häufig in Klausuren gefragt werden. Wird das Verschwinden oder Auftreten einer Schwingung, die von einer Gruppe herrührt, als Indiz für den Umsatz verwendet, müssen alle Schwingungen, die diese Gruppe hervorgerufen hat, genannt werden. Eine Nitrogruppe hat z.B. zwei Schwingungen, die dann beide aufgeführt werden müssen.

Wäre die Frage „Handelt es sich um Phenylacetat?“, dann müssten alle Banden interpretiert und mit einem Literaturspektrum verglichen werden.

## NMR

Bevor ein NMR gemessen wird, muß ein DC aufgenommen werden. Das DC wird mit einem Assistenten interpretiert, danach wird entschieden, ob ein NMR sinnvoll ist. Zeigt das DC nur eine Verbindung wird auf dem Auftragszettel „einheitlich“ angekreuzt, sonst „Rohprodukt“.

Der Zettel „Auftrag für die NMR-Abteilung“ wird doppelt ausgefüllt und muß vom Assistenten unterschrieben werden. Dazu wird der ausliegende kleine Zettel ausgefüllt und am NMR-Röhrchen befestigt. Zusätzlich wird mit einem dünnen Edding der eigene Name und die Versuchsnummer auf den oberen Teil des NMR-Röhrchens geschrieben.

Um ein brauchbares NMR zu messen muss das NMR-Röhrchen sauber und 1h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet worden sein. Außerdem muß die zu vermessende Substanz wenn möglich am Rotationsverdampfer mind. 5min bei 30mbar 40°C von Lösemittelresten befreit worden sein. Für ein  $^1\text{H}$ -NMR werden ~20mg Substanz (ca. ein dicker Tropfen) in das NMR-Röhrchen eingewogen und in 0,6ml deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Standardmäßig wird in deuteriertem Chloroform gemessen, löst sich die zu messende Substanz darin nicht, gibt es nach Rücksprache mit dem Assistenten die Möglichkeit in anderen Lösungsmitteln zu messen. Es ist wichtig, dass sich die Substanz vollständig löst und kein ungelöster Bodensatz im NMR-Röhrchen ist. Die Löslichkeit der Substanz in Chloroform wird deshalb vorher in nicht-deuteriertem Chloroform getestet, ehe das teure  $\text{CDCl}_3$  verwendet wird.

Die so präparierten NMR-Röhrchen aller Praktikanten werden (mit jeweils drei Zetteln) vom Saaldienst im NMR-Messraum abgegeben. Auf den zurückgehenden Zetteln steht jetzt ein Code unter dem die NMRs abgespeichert sind. Mit diesem Code kann das Spektrum gemäß den Anweisungen am Computer geladen und ausgewertet werden.

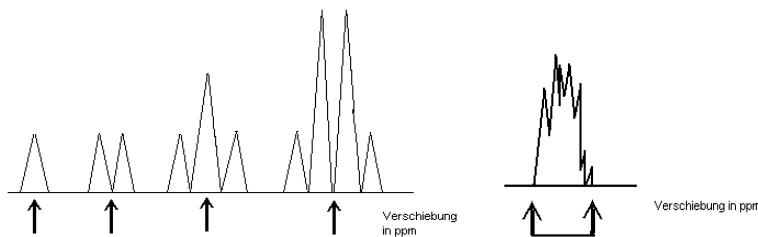
### **Zur Auswertung der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren:**

Folgende Informationen sollen aus den Spektren gewonnen werden:

## Die chemische Verschiebung der Peaks

Die chemische Verschiebung der Signale (wird in ppm angegeben) hängt direkt davon ab wie elektronenreich die Umgebung der Wasserstoffatome ist.

Handelt es sich um ein Singulett, Dublett, Triplett oder Quartett wird der Signalschwerpunkt angegeben, d.h. bei Triplets das mittlere Signal und bei Dubletts/Quartetts der Mittelpunkt zwischen den zwei großen mittleren Signalen. Handelt es sich um ein Multipllett, das sich nicht zuordnen läßt, wird der Bereich angegeben über den es sich erstreckt, z.B. 1,5-1,9 ppm .

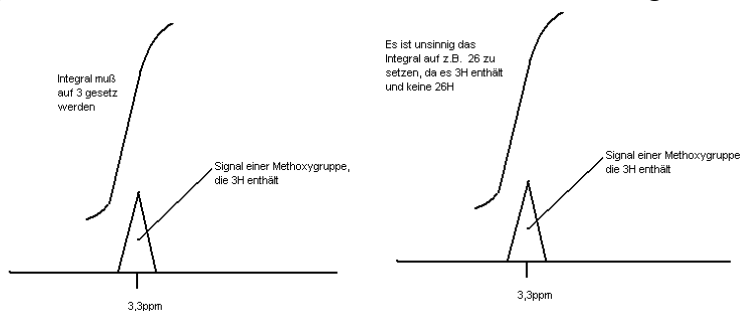


## Die Aufspaltung der Peaks

Die Anzahl der Linien eines Signals wird als **Multiplizität** bezeichnet. Die oben gezeichneten Signale werden von links folgendermaßen benannt: Singulett, Duplett, Triplett und Quartett. Da die Linien des letzten Signals unklar sind, wird es als Multipllett bezeichnet.

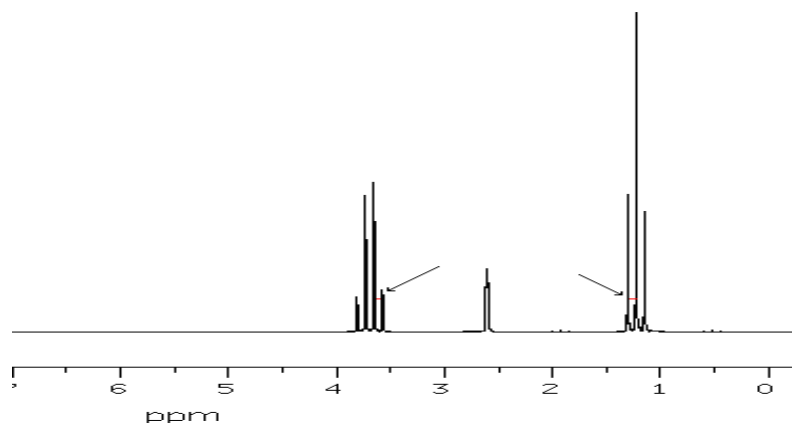
## Die Integrale der Peaks

Da die Fläche der Peaks die Protonenanzahl wiedergibt, sollen die Integrale der Peaks auch so gewählt werden, daß sie die Protonenanzahl wiedergeben



## Kopplungskonstanten der Peaks

Die Aufspaltung der Signale beruht auf den Wechselwirkungen benachbarter Wasserstoffatome. Die Kopplungskonstanten  $J$  geben an wie stark die Nachbarn miteinander wechselwirken (koppeln). Beim Ethanol gibt es zwei benachbarte Arten H, die zu einer Aufspaltung der Signale führen. Da die koppelnden Wasserstoffatome durch drei Bindungen voneinander getrennt sind schreibt man  $J^3$ .



Um die Kopplungskonstanten der Ethylgruppe zu bestimmen, werden die Abstände der Linien in Herz gemessen. Die Kopplungskonstante, die sich an beiden Signalen ablesen läßt, muß gleich sein, wenn die beiden Gruppen (Methylen- und Methylgruppe) miteinander koppeln.

Die komplette Auswertung des NMR-Spektrums von Ethanol sieht zum Beispiel so aus:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):

1,25 (3H, t, J<sup>3</sup><sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub></sub> = 7,0 Hz, CH<sub>3</sub>); 2,62 (1H, s, OH); 3,72 (2H, q, J<sup>3</sup><sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub></sub> = 7,1 Hz, CH<sub>2</sub>)."

Die Zahl vor der Klammer gibt die chem. Verschiebung an (zwei Nachkommastellen). In der Klammer folgen folgende Angaben: Anzahl der Protonen unter dem Signal, Multiplizität, Kopplungskonstante (mit Angabe der koppelnden Partner; eine Nachkommastelle), Position im Molekül (Bei komplexeren Molekülen kann die Position durch eine Nummer angegeben werden. Dann muss das Molekül abgebildet und die Protonen daran entsprechend nummeriert sein).

## DC:

Von jedem Endprodukt wird ein DC angefertigt um die Reinheit zu überprüfen. Außerdem sollen die abgemalten DCs in den Spektroskopieteil des Protokolls. [Es werden keine DCs in das Protokoll geklebt.] Zum abgemalten DC gehören das Laufmittel, der R<sub>f</sub>-Wert und das Färbereagenz. Zum Beispiel:

„„Abgemaltes DC““

Laufmittel: EE/PE 10/1

R<sub>f</sub>: 0,37

Färbt mit: KMnO<sub>4</sub> (gelb)

Anisaldehyd (blau)““

R<sub>f</sub>-Werte können nur zwischen 0 (läuft nicht) und 1 (läuft mit der Lösungsmittelfront) liegen. Um eine vernünftige Aussage über die Reinheit machen zu können soll der Substanzfleck im mittleren Drittel des DCs liegen. Es gilt je höher eine Substanz laufen soll, desto polarer muß das Lösungsmittel gewählt werden.

## Ausbeute:

- Die Ausbeute muß bei jedem Versuch angegeben werden.
- Die Ausbeute wird so berechnet: Molmenge des Produkts / Molmenge des Edukts \* 100 und wird in % ohne Kommastellen angegeben. Die Ausbeute kann nicht mehr als 100% betragen.
- Entsteht aus einem Mol Edukt nach der Theorie nicht ein Mol Produkt (sondern z.B. zwei oder die Bildung eines Mols Produkt erfordert zwei Mol Edukt), so ist die Ausbeute um diesen stöchiometrischen Faktor zu korrigieren, sodass sie bei vollständigem theoretischen Umsatz wieder 100% beträgt.

### **Literaturverzeichnis:**

Die Angabe aller Literaturstellen kann auch in tabellarischer Form am Ende des Protokolls geschehen. Zur korrekten Angabe einer Literaturstelle sind z.B. die „Hinweise für Autoren“ aus der *Angewandten Chemie* recht nützlich. Es wird die Angabe von Original-Literatur empfohlen; kommerzielle Kataloge und Internetadressen werden nicht gerne gesehen.

### **Ansonsten gilt:**

Fragt einfach euren Assi, wenn noch Fragen sind!

Hier noch ein paar Worte zur

### **Abgabe der Substanzen:**

Flüssigkeiten werden immer in Schraubdeckelgläschen abgegeben, Feststoffe auch in Behältern mit Schnappdeckel. Die Behälter müssen mit dem Namen des Studenten, dem Substanznamen, der Menge in Gramm und der Versuchsnummer beschriftet sein. Die Beschriftung gehört auf einen Zettel, der mit Tesafilm (keine Aufkleber) auf den Behältern befestigt ist. Damit die Beschriftung nicht verwischt, ist ein Bleistift zu benutzen. Handelt es sich um eine Substanz die weiterverwendet wird, muß das NMR-Spektrum zusätzlich beiliegen.