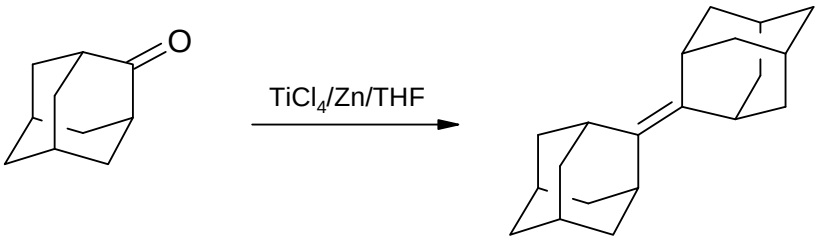
3012 تخليق ادمنتلدين ادمنتين من ادمنتانون



$C_{10}H_{14}O$ (150.2) $TiCl_4$ (189.7) Zn (65.4) $C_{20}H_{28}$ (268.4)

الادبيات

D. Lenoir, *Synthesis*, **1989**, 883-896

التصنيف

انواع التفاعل وتصنيف المواد

تفاعل مكموري,الارتباط الاختزالي,تخليق الالكين,كيتون,الكين.

طرق العمل

العمل بحماية الغاز,الاضافه نقطة نقطةبماصه ذات مكبس, نقطة نقطة بواسطة قمع اضافه الاستخلاص ، الرج ، التبخير بمبخر دوار ، الترشيح ، تنقيه بالتقطير ،عمود تقطير ، التقطير تحت ضغط منخفض ، التسخين باستخدام حمام زيتي ، كروماتوغرافيا العمود ,اعادة البلوره,التسخين تحت مكثف راجع التحريك بمحرك مغناطيسي.

التعليمات (بمستوى 100 ملمول)

المعدات :

دورق كروي ذو ثلاث رقبات سعة1000مل, محرك مغناطيسي مع صفيحة تسخين,قضيب تحريك مغناطيسي,

ثيرموميتر داخلي ,قمع بخنر, دورق مص,عداد فقاعات, ماصه ذات مكبس,انابيب غاز للحمايه,قمع اضافه مع منظم ضغط,,قمع فصل, مبخر دوار, حمام زيت, حمام جليدي.

المواد :

2-ادمنتانون(درجة انصهار250-255م[5]	15.0غم (100ملمول)
تيتانيوم (IV)كلوريد $TiCl_4$ درجة غليان 136م[5]	20.3غم(11.8مل,100ملمول)

مسحوق الخارصين	14.3غم (218ملمول)
تتراهيدروفيوران (درجة غليان 66م^5 (جاف تماما)	430مل
كربونات البوتاسيوم	حوالي21غم
الهكسان الحلقي(درجة غليان 81م^5)	250مل
ايثانول	
كبريتات الصوديوم للتجفيف	حوالي 5غم

التفاعل :

يجب اجراء التفاعل تحت جو خامل (ارغون او نتروجين). ان اضافة $TiCl_4$ عمليه حساسه يجب ان تجرى بوجود خبير.
يجرى التفاعل بدورق كروى سعة 1000مل ذو ثلاثة رقابات مربوط بمكثف راجع ومجهز بقضيب مغناطيسي للتحريك ويرتبط بجهاز تفريغ وانابيب حمايه غازيه.يسخن الدورق تحت التفريغ ثم يدخل فيه تيار من النتروجين. بعد التبريد يدخل الى الدورق 180مل من تتراهيدروفيوران الجاف الذي يبرد بواسطة حمام جليدي حتى تصل الحراره الداخليه الى حوالي الصفر المئوي.تحت هذا الجو الخامل والتحريك يضاف 11.8مل (20.3غم,100ملمول) على درجة حراره بين صفر و5 درجات (ويعني ذلك نقطه واحده من $TiCl_4$ كل 5 ثواني).
الى المخلوط الاصفر اضف 14.3غم (218ملمول)من مسحوق الخارصين بكميات صغيره تحت التحريك. بعد 5 دقائق من اضافة اخر كميه من مسحوق الخارصين الى المحلول يضاف الى المحلول15.0غم (100ملمول) 2-ادامنتانون في 150مل من تتراهيدروفيوران الجاف نقطة نقطة من قمع اضافه مع التحريك.ثم يحرك المخلوط لمدة 20 ساعه تحت التحريك الراجع.

.

اكمال العمل :

بعد تبريد مخلوط التفاعل الى درجة حرارة الغرفه يضاف 215مل من محلول مائي 10% من كربونات البوتاسيوم. ثم يستخلص المزيج خمس مرات ب 50مل هكسان حلقي في كل مره. تغسل المستخلصات المجمعه مرتين ب 50مل من الماء في كل مره, ثم يجفف المحلول فوق كبريتات الصوديوم.وبعد الترشيح يبخر المذيب تاركا 12.3غم من الماده الخام.
تنقى الماده الخام باعادة تبلورها من الايثانول مع كميه قليله من اهكسان الحلقي.
الناتج: 11.4غم (42.5ملمول,85%, ماده صلبه بيضاء درجة انصهارها 189-190م^5)

ملاحظات

اذا عمل التفاعل على نطاق 1 مول يلاحظ تكون 2-هيدروكسيادامنتين كناتج رئيسي.وان استبدل تتراهيدروفيوران ب

ثلاثي-بيوتيل مثيل ايثر سوف لن يعطي اي ناتج تفاعل.

ادارة المخلفات

المخلفات	التخلص منها
مخلوط المذيبات المبخره	المذيبات العضويه, خال من الهالوجين
الطبقه المائيه بعد الاستخلاص	مخلوط المحاليل المائيه,يحتوي على هالوجين
كبريتات الصوديوم	المخلفات الصلبه,خال من الزئبق

الوقت :

3 ساعات, لا تشمل التكثيف الراجع.

استراحه :

بعد اضافة محلول كربونات البوتاسيوم وبعد الاستخلاص.

درجه الصعوبه

صعبه

التعليمات (بمستوى 10 ملمول)

المعدات :

دورق كروي ذو ثلاث رقبات سعة100مل, محرك مغناطيسي مع صفيحة تسخين,قضيب تحريك مغناطيسي,

,قمع بخنر, دورق مص,عداد فقاعات, ماصه ذات مكبس (ميكرو),انابيب ثيرموميتر داخلي غاز للحمايه,قمع اضافه مع منظم ضغط,,قمع فصل, مبخر دوار, حمام زيت, حمام جليدي.

المواد :

2-ادمنتانون(درجة انصهار250-255م[5]	1.5غم (10ملمول)
تيتانيوم (IV)كلوريد $TiCl_4$ درجة غليان 136م[5]	2.03غم(1.18مل,10ملمول)
مسحوق الخارصين	1.43غم (21.8ملمول)
تتراهيدروفيوران (درجة غليان 66م[5] (جاف تماما)	40مل
كربونات البوتاسيوم	حوالي2غم
الهكسان الحلقي(درجة غليان 81م[5])	50مل
ايثانول	
كبريتات الصوديوم للتجفيف	حوالي 1غم

التفاعل :

يجب اجراء التفاعل تحت جو خامل (ارغون او نتروجين). ان اضافة $TiCl_4$ عمليه حساسه يجب ان تجرى بوجود خبير.

يجرى التفاعل بدورق كروى سعة 100مل ذو ثلاثة رقابات مربوط بمكثف راجع ومجهز بقضيب مغناطيسي للتحريك ويرتبط بجهاز تفريغ وانابيب حمايه غازيه.يسخن الدورق تحت التفريغ ثم يدخل فيه تيار من النتروجين. بعد التبريد يدخل الى الدورق 30مل من تتراهيدروفيوران الجاف الذي يبرد بواسطة حمام جليدي حتى تصل الحراره الداخليه الى حوالي الصفر المئوي.تحت هذا الجو الخامل والتحريك يضاف 1.18مل (2.03غم,10ملمول) على درجة حراره بين صفر و5 درجات (ويعني ذلك نقطه واحده من $TiCl_4$كل 5 ثواني).

الى المخلوط الاصفر اضف 1.43غم (21.8ملمول)من مسحوق الخارصين بكميات صغيره تحت التحريك. بعد 5 دقائق من اضافة اخر كميه من مسحوق الخارصين الى المحلول يضاف الى المحلول1.5غم (10ملمول) 2-ادامنتانون في 20مل من تتراهيدروفيوران الجاف نقطة نقطة من قمع اضافه مع التحريك.ثم يحرك المخلوط لمدة 20 ساعه تحت التحريك الراجع.

اكمال العمل :

بعد تبريد مخلوط التفاعل الى درجة حرارة الغرفه يضاف 22مل من محلول مائي 10% من كربونات البوتاسيوم. ثم يستخلص المزيج خمس مرات ب 10مل هكسان حلقي في كل مره. تغسل المستخلصات المجمعه مرتين ب 5مل من الماء في كل مره, ثم يجفف المحلول فوق كبريتات الصوديوم. وبعد الترشيح يبخر المذيب تاركا 1.23غم من الماده الخام.

تنقى الماده الخام باعادة تبلورها من الايثانول مع كميه قليله من اهكسان الحلقي.

الناتج: 1.1غم (4.10ملمول,82%, ماده صلبه بيضاء درجة انصهارها 189-190م^5)

ملاحظات

اذا عمل التفاعل على نطاق 1 مول يلاحظ تكون 2-هيدروكسيادامنتين كناتج رئيسي.وان استبدل تتراهيدروفيوران ب ثلاثي-بيوتيل مثيل ايثر سوف لن يعطي اي ناتج تفاعل.

ادارة المخلفات

المخلفات	التخلص منها
مخلوط المذيبات المبخره	المذيبات العضويه, خال من الهالوجين
الطبقه المائيه بعد الاستخلاص	مخلوط المحاليل المائيه,يحتوي على هالوجين
كبريتات الصوديوم	المخلفات الصلبه,خال من الزئبق

الوقت :

3 ساعات, لا تشمل التكثيف الراجع.

استراحه :

بعد اضافة محلول كربونات البوتاسيوم وبعد الاستخلاص.

درجه الصعوبه

صعب

التحاليل

تحضير عينة GC

Sample preparation:

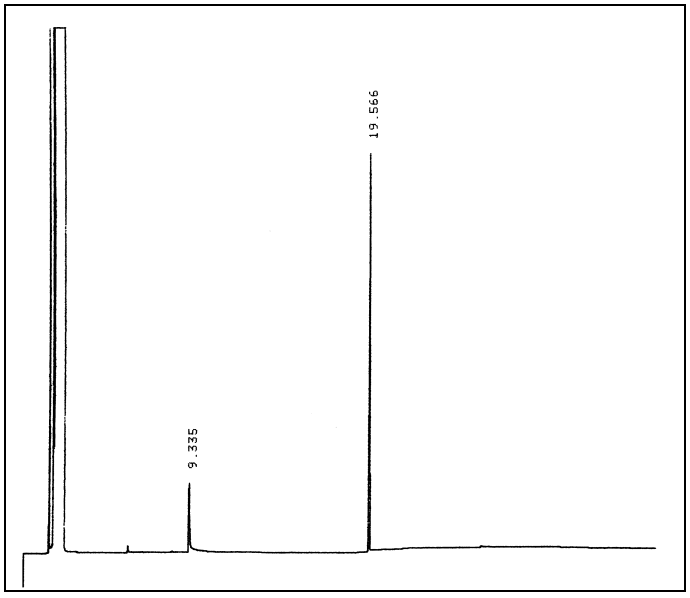
تخفف عينه من الماده ب 1مل ثلاثي بيوتيل مثيل ايثر ويحقن منها1 ميكروليتر

GC conditions:

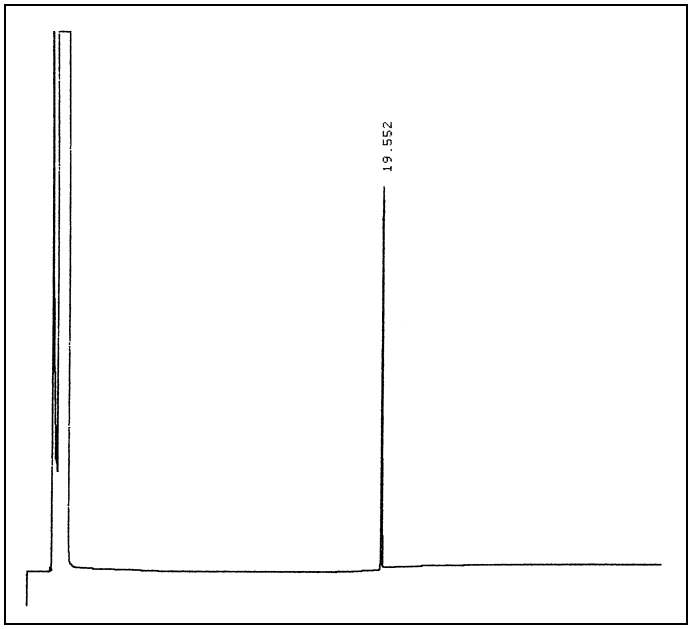
column:	Macherey und Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9, 25 m, ID 0.32 mm, DF 0.25 µm
inlet:	Gerstel KAS, injector 250 °C; split injection: 1:20, injected volume 1 µL
carrier gas:	nitrogen, pre-column pressure 62 kPa, flow rate 1.04 mL/min
oven:	100 °C (1 min), 10 °C/min (250 °C) (30 min)
detector:	FID, 275 °C

تحسب نسبة التركيز من المساحه تحت المنحنى.

كروماتوغرافيا الغاز للماده الخام

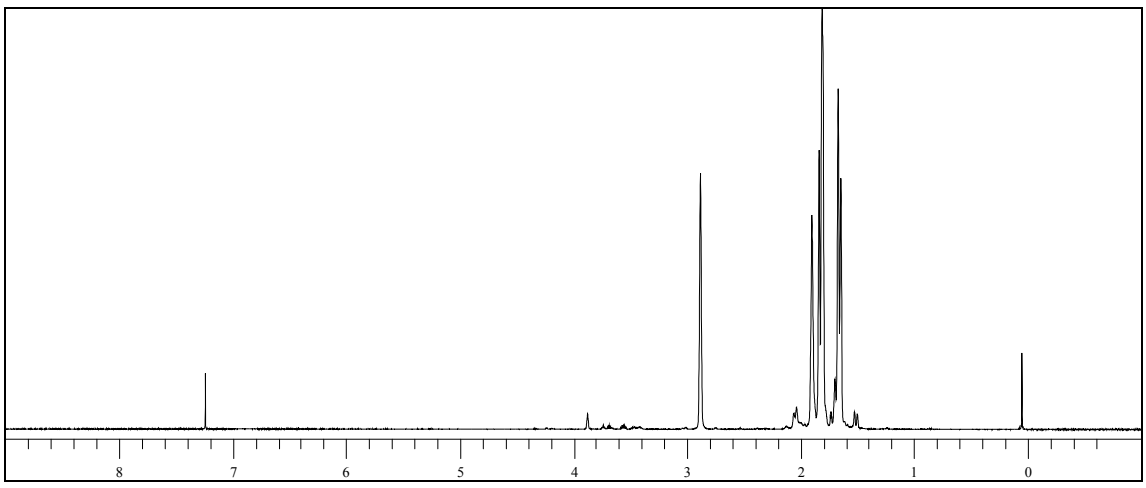


كروماتوغرافيا الغاز للماده النقيه

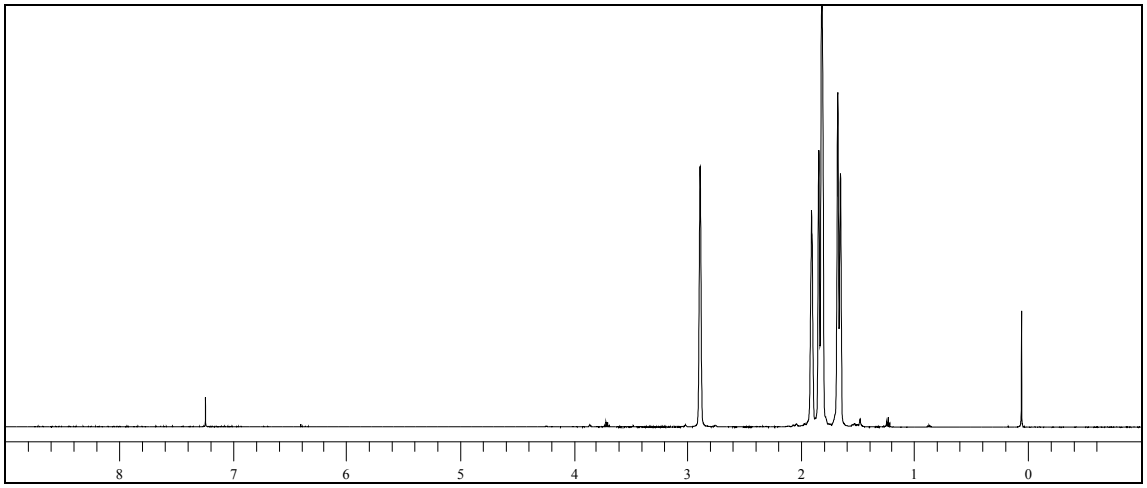


زمن الانحباس(د)	الماده	مساحة المنحنى	
		الناتج الخام الناتج النقي	الناتج النقي
19.5	product (adamantylidene adamantane)	83.2	100
9.3	side product (2-hydroxyadamantane, determined by GC/MS)	16.9	

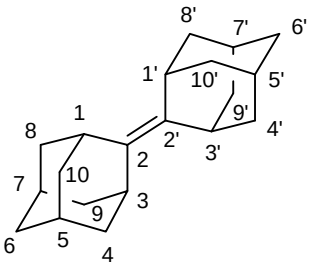
الرنين المغناطيسيي الهيدروجيني للماده النقي($CDCl_3$,500 MHz)



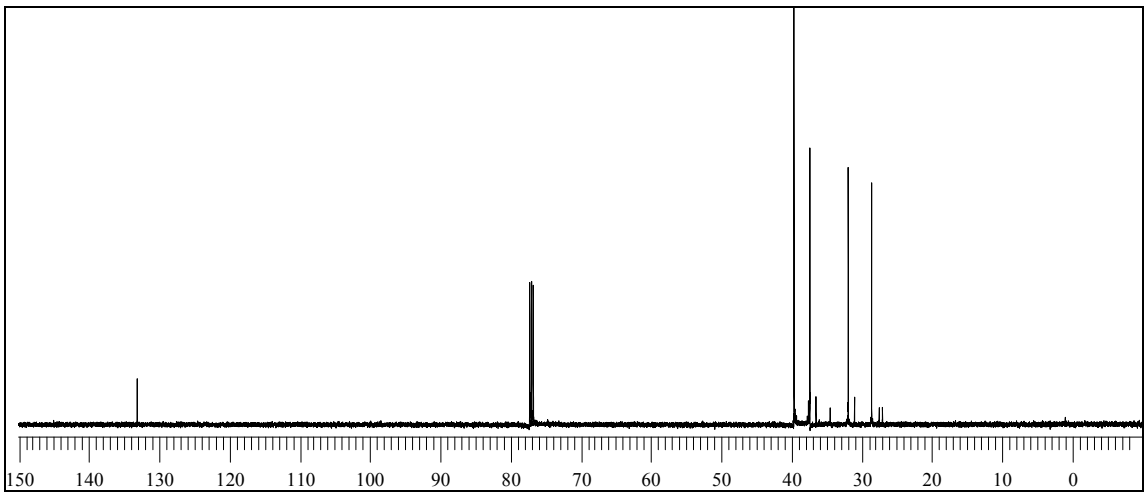
الرنين المغناطيسي الهيدروجيني للماده النقي(500 MHz, $CDCl_3$)



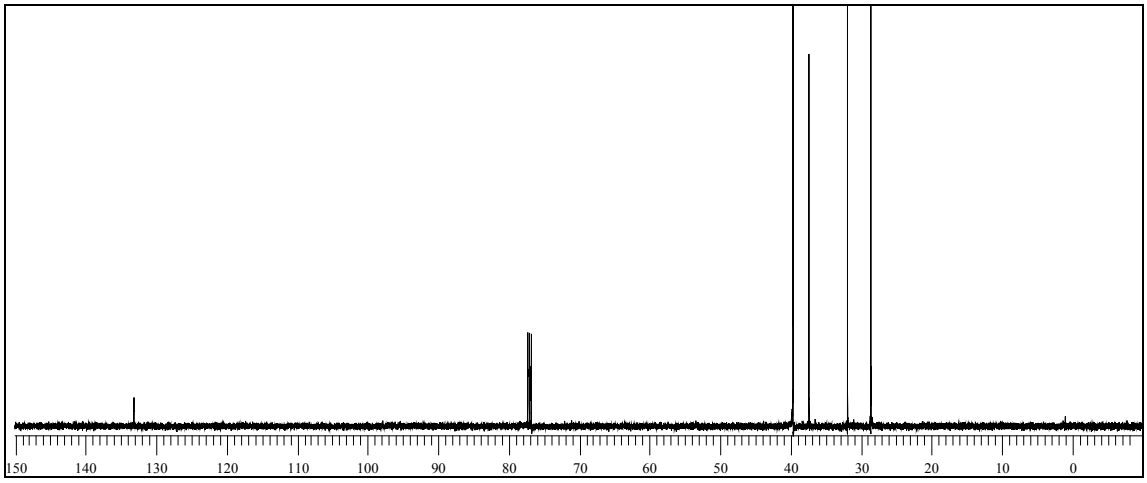
δ (ppm)	Multiplicity	Number of H	Assignment
1.63 - 1.69	m	8	CH_2
1.79 - 1.86	m	12	CH_2
1.90	m	4	5-H, 5'-H, 7-H, 7'-H
2.88	m	4	1-H, 1'-H, 3-H, 3'-H



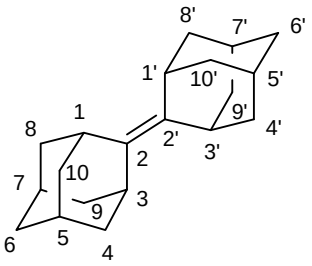
الرنين المغناطيسي للكربون-13للماده الخام(125 MHz, $CDCl_3$)



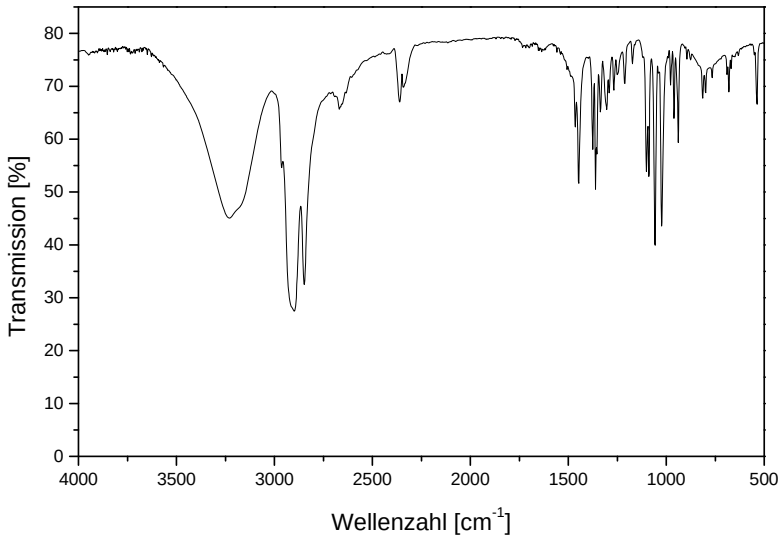
الرنين المغناطيسي للكربون-13للماده النقيه(125 MHz, $CDCl_3$)



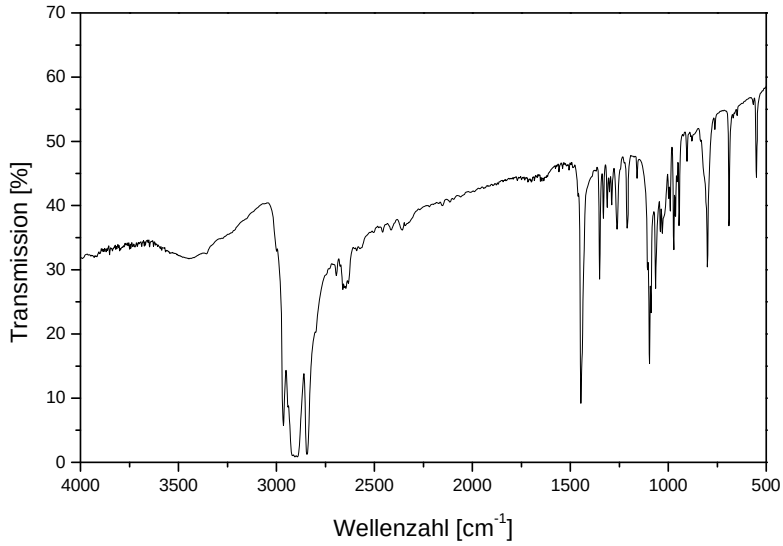
δ (ppm)	Assignment
28.6	C-5, C-5', C-7, C-7'
31.9	C-1, C-1', C-3, C-3'
37.3	C-6, C-6'
39.6	C-4, C-4', C-8, C-8', C-9 ,C-9', C-10, C-10'
133.1	C-2, C-2'



طيف الاشعه تحت الحمراء للماده الخام (KBr)



طيف الاشعه تحت الحمراء للماده النقيه (KBr)



(cm^{-1})	**Assignment**
2966, 2916, 2848	C-H-valence, alkane