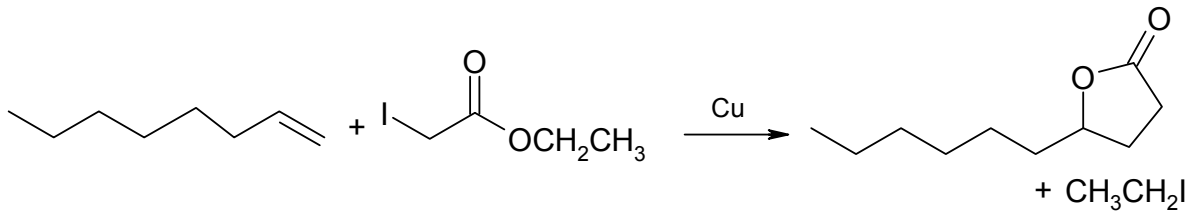
4004 تحضير غاما ـ ديكلاكتون من 1ـ أوكتين و إستر أثيلِ يوديد حامضِ الخليك



C_8H_{16}	$C_4H_7IO_2$		$C_{10}H_{18}O_2$	C_2H_5I
(112.2)	(214.0)	(63.6)	(170.3)	(156.0)

التصنيف

أنواع التفاعلات وأصنافِ المواد

لإضافة إلى الألكينات، التفاعل الجذري، تفاعل إغلاق الحلقةِ

الألكين، إستر أثيل هلوجين حامض الكاربوكسيلك، لاكتون

طرق العملِ

العَمَل بالغاز الوقائي، التحريك بالحركةِ المغناطيسيةِ، تسخين تحت التكثيف الراجع، تَبْخير بالمبخّر الدوّار، تَرْشيح، تَقطير تحت الضغطِ المخفّض، تسخين بحمّامِ النفطِ.

التعليمات (دفعةِ بمِقياس 10 ملمول)

الأجهزة

دورق ذو رقبتين بسعة 50 مليلتر، تجهيز الغاز الوقائي، المكثف الراجع، جهاز التسخين بمحرك مغناطيسي، قطعه مغناطيسه مستطيله (للحركة المغناطيسيةِ)، المبخّر الدوّار، ، مضخة مفرغة، جهاز تقطيرِ نِصْفِ دقيق (half-micro) ، حمّام نفطِ.

المواد

أوكتين (درجة الغليان 121 م°)	1,12 غرام (1,56 مليلتر، 240 ملمول)
إستر أثيل يوديد حامض الخليك	
(درجة الغليان 73 - 74 م°/ 21 hPa)	2,78 غرام (1,54 مليلتر، 13,0 ملمول)
المسحوق النحاسي (مطحون بشكل رفيع،> 230 شبكة	
أي إس تي إم (mesh ASTM))	1,53 غرام (24,0 ملمول)

إيثر ميثيل ثلاثي ـ البيوتيل (درجة الغليان 55 م°) 35 ملليتر

التفاعل

يتم مزج 1,12 غرام (1,56 مليلتر، 10,0 ملمول) 1ـ أوكتين مع 2,78 غرام (1,54 مليلتر، 13,0 ملمول) من ألإستر أثيل حامض يوديد الخليك مع 1,53 غرام (24,0 ملمول) من المسحوق النحاسي تحت جوّ الغاز الوقائي في قارورة ذات رقبتين بسعة 50 مليلتر فيها قطعه مغناطيسيه مستطيله مفلطحه مُركب عليها المكثف الراجع و مربوطه بأنابيب غاز وقائيةِ. بعد ذلك، يُحَرَّكُ خَلِيْط التفاعل لساعتين بمحرك مغناطيسي بدرجة حراره 130 م° بإستخدام حمّامِ نفطِ تحت التكثيف الراجع و الغاز الوقائي.(لمراقبة التفاعل شاهد عِلْمَ التحليل).

العمل بعد التفاعل

يُبْرَدُ خَلِيْط التفاعل إلى درجةِ حرارة الغرفةِ، ثم يُضاف 20 مليلتر أيثر ميثيل ثلاثي ـ البيوتيل، بعد ذلك يُحَرَّكُ خَلِيْط التفاعل لـ 5 دقائق ثم يُرشّحَ. يُغْسَلُ المسحوقَ النحاسيَ على المُرشِح 3 مراتِ بـ 5 مليلتر أيثر ميثيل ثلاثي البيوتيل. يُمزج الراشّحْ ومحلولَ الغسلْ مع بعضهم، ثم يُبخّرُ المُذيب في المبخّر الدوّار. حيث يَبْقى الزيت السائل كمُنتَج خامّ

المحصول الخامّ: 1,5 غرام

يُقَطَّرُ المُنتَجَ الخامَّ جزئياً في جهاز تقطيرِ نِصْفِ دقيق (**half-micro**) تحت الضغطِ المخفّض.

المحصول: 1,30 غرام (7,63 ملمول، 77%)؛ درجة حرارة الرأس 85 م° ($4,8\times10^{-2}$ hPa) ، درجة حرارة حمّامِ نفطِ 120 م°)، السائل العديم اللون؛ $n_D^{20} = 1,4508$

إدارة النفاية

التخلص من النفايات

النفايات	التخلص
أيثر ميثيل ثلاثي ـ البيوتيل المبخّر (قَدْ يَحتوي يوديد ألإيثان)	المذيبات العضويه محتويه الهلوجين
بقايّا التقطيرِ	المذيبات العضويه محتويه الهلوجين
المسحوق النحاسي	النفاية الصلبة، خالية من الزئبق، تحتِوي المعادن الثقيلةِ

الوقت

6 ساعات

الإستراحة

بعد التسخين وقبل التقطير

درجة الصعوبةِ

سهل

التعليمات (دفعةِ بمِقياس 100 ملمول)

الأجهزة

دورق ذو رقبتين بسعة 100 مليلتر، تجهيز الغاز الوقائي، المكثف الراجع، جهاز التسخين بمحرك مغناطيسي، قطعه مغناطيسه مستطيله (للحركة المغناطيسيةِ)، المبخّر الدوّار، ، المضخة المفرغة العالية (قويه)، جهاز تقطير، حمّام نفطِ.

المواد

أوكتين (درجة الغليان 121 م°)	11,2 غرام (15,6 مليلتر، 100 ملمول)
إستر أثيل يوديد حامض الخليك (درجة الغليان 73 - 74 م°/ 21 hPa)	27,8 غرام (15,4 مليلتر، 130 ملمول)
المسحوق النحاسي (مطحون بشكل رفيع،> 230 شبكة أي إس تي إم (ASTM mesh))	15,3 غرام (240 ملمول)
إيثر ميثيل ثلاثي ـ البيوتيل (درجة الغليان 55 م°)	130 ملليتر

التفاعل

يتم مزج 11,2 غرام (15,6 مليلتر، 100 ملمول) 1ـ أوكتين مع 27,8 غرام (15,4 مليلتر، 130 ملمول) من ألإستر أثيل حامض يوديد الخليك مع 15,1 غرام (240 ملمول) من المسحوق النحاسي تحت جوّ الغاز الوقائي في قارورة ذات رقبتين بسعة 50 مليلتر فيها قطعه مغناطيسيه مستطيله مفلطحه مُركب عليها المكثف الراجع و مربوطه بأنابيب غاز وقائيةِ. بعد ذلك، يُحَرَّكُ خَلِيْط التفاعل لساعتين بمحرك مغناطيسي بدرجة حراره 130 م° بإستخدام حمّامِ نفطِ تحت التكثيف الراجع و الغاز الوقائي.

العمل بعد التفاعل

يُبْرَدُ خَلِيْط التفاعل إلى درجةِ حرارة الغرفةِ، ثم يُضاف 30 مليلتر أيثر ميثيل ثلاثي ـ البيوتيل، بعد ذلك يُحَرَّكُ خَلِيْط التفاعل لـ 5 دقائق ثم يُرشّحَ. يُغْسَلُ المسحوقَ النحاسيَ على المُرشِح 4 مراتِ بـ 25 مليلتر أيثر ميثيل ثلاثي البيوتيل. يُمزج الراشّحْ ومحلولَ الغسلْ مع بعضهم، ثم يُبخّرُ المُذيب في المبخّر الدوّار. حيث يَبْقى الزيت السائل كمُنتَج خامّ
المحصول الخامّ: 15,9 غرام

يُقَطَّرُ المُنتَجَ الخامَّ جزئياً في جهاز التقطير تحت الضغطِ المخفّض.

المحصول: 13,5 غرام (79,3 ملمول، 79%)؛ درجة حرارة الرأس 70 م° ($1,7\times10^{-2}$ hPa) ، درجة حرارة حمّام نفطِ 120 م°)، السائل العديم اللون؛ $n_D^{20} = 1,4508$

إذا قُطّر أثناء العمل مباشرة مِنْ خَلِيْطِ التفاعل على عمودِ تقطير 10 سنتيمترِ بدون إستعمال إيثر ميثيل ثلاثي ـ البيوتيل، فإن المحصول يكون 49 % فقط.

إدارة النفاية

التخلص من النفايات

النفايات	التخلص
أيثر ميثيل ثلاثي ـ البيوتيل المبخّر (قَدْ يَحتوي يوديد ألإيثان)	المذيبات العضويه محتويه الهلوجين
بقايّا التقطيرِ	المذيبات العضويه محتويه الهلوجين
المسحوق النحاسي	النفاية الصلبة، خالية من الزئبق، تحتِوي المعادن الثقيلةِ

الوقت

11 ساعه

الإستراحة

بعد التسخين وقبل التقطير

درجة الصعوبةِ

سهل

عِلْم التحليل

مراقبة التفاعل بـ GC جي سي

تحضير العيّنةِ:

بإستعمال ماصّة Pasteur، تؤخذ قطره واحده من خَلِيْط التفاعل وتُخفّف بـ 10 مليلترِ من مُذيب ميثان ثنائي الكلور. يُحقن 0,2 ميكروليتر من هذا المحلول.

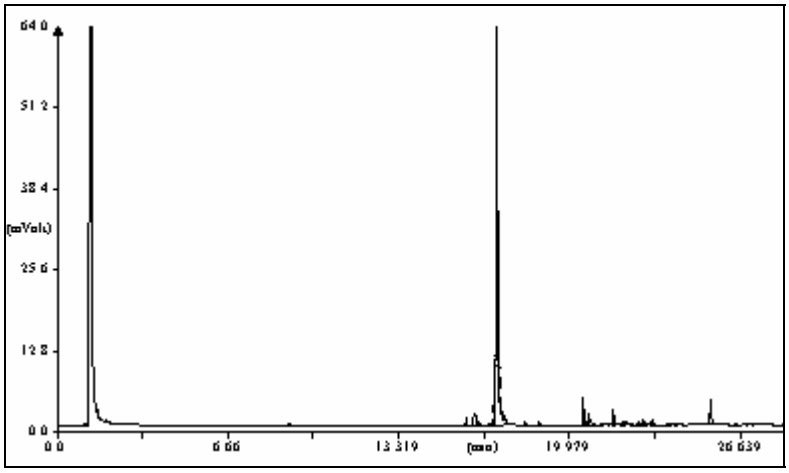
يُذَوَّب 10 مليغرام مِنْ المُنتَج الصلبِ في 10 مليلترِ من مُذيب ميثان ثنائي الكلور. يُحقن 0،2 ميكروليتر من هذا المحلول.

شروط GC جي سي:

العمود	DB-1, L=28 m, d=0.32 mm, film=0.25 µm
الفتحة	حقن على عمودِ، الحجم المَحْقُون 0.2 ميكروليتر
غاز ناقل	هيدروجين (40 سم/ثانيه)
الفرن	40 م°(5 دقائق)، 10 م°/ دقيقه الى 240 م°(40 دقيقه)
الكاشف	FID، 270 م°

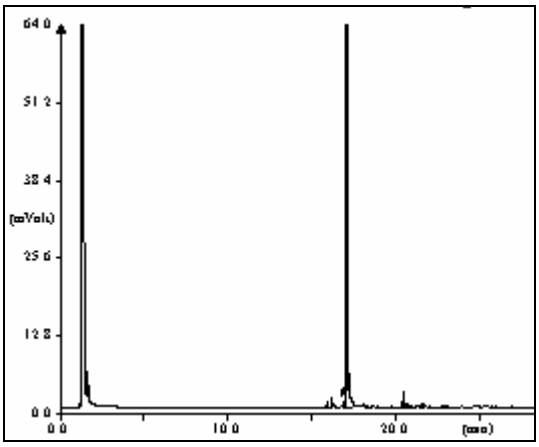
حُسِبَ التركيز بالمائة مِنْ المناطق البالغة الذروةِ.

جي سي المُنتَج الخامِّ



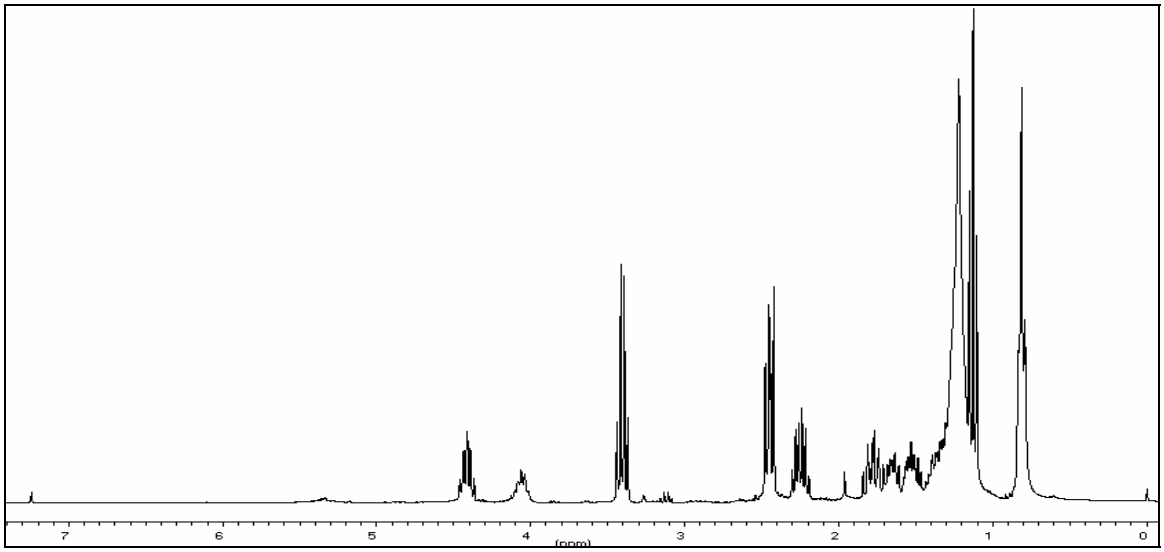
وقت إلإحتفاظِ (بالدقيقه)	المادة	المنطقة البالغة % الذروة
17,15	المُنتَج	86,4
16,29	المُنتَج الجانبي	2,2
	الشوائب	each < 1,6

جي سي المُنتَج الصافي

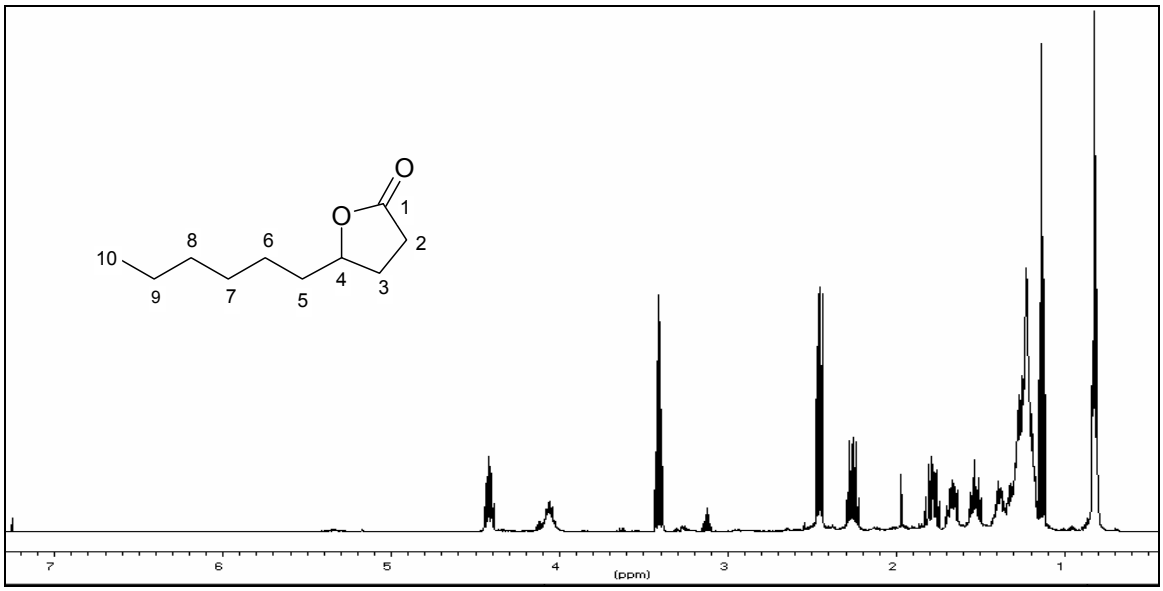


وقت الإحتفاظِ (بالدقيقه)	المادة	المنطقة البالغة % الذروة
17,09	المُنتَج	93,4
	الشوائب	each < 2

الطيف الهيدروجيني (^{1}H NMR) للمُنتَج الخامِّ (300 MHz, $CDCl_3$)

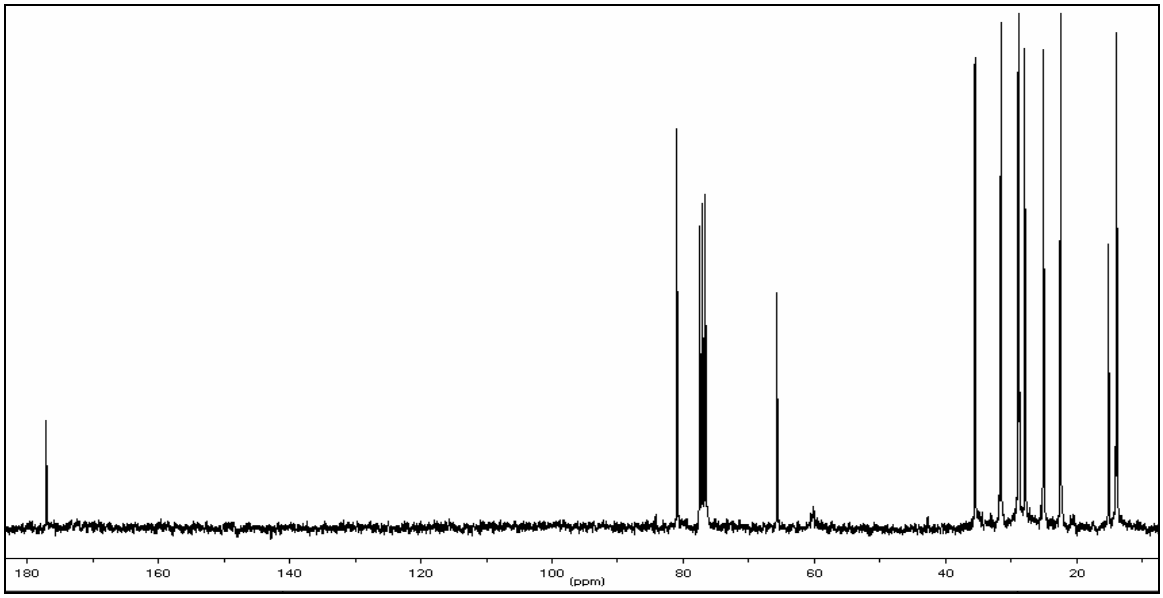


الطيف الهيدروجيني (^{1}H NMR) للمُنتَج الصافي (500 MHz, $CDCl_3$)

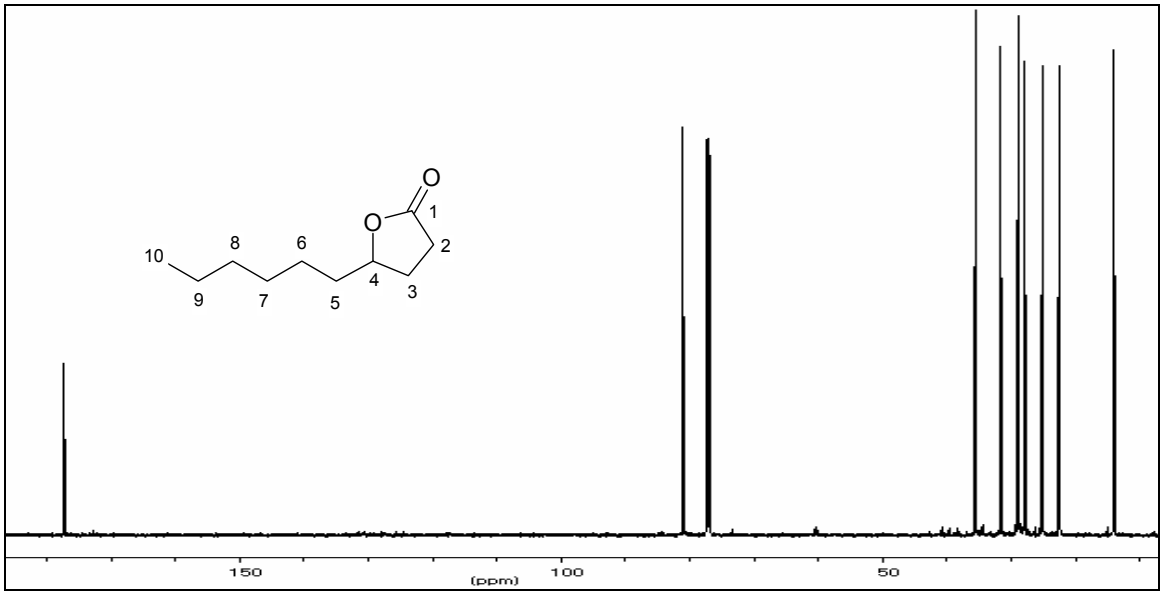


يعزى لِـ	عدد الهيدروجين	التعدّد	δ (ppm)
4-H	1	tt	4,33
2-H	2	dd	2,36
5-H_a	1	m	2,18
3-H, 5-H_b	3	m	1,77-1,39
6-H to 9-H	8	m	1,20-1,12
10-H	3	t	0,74

الطيف الكربوني (^{13}C NMR) للمُنتَج الخامِّ (75.5 MHz, $CDCl_3$)

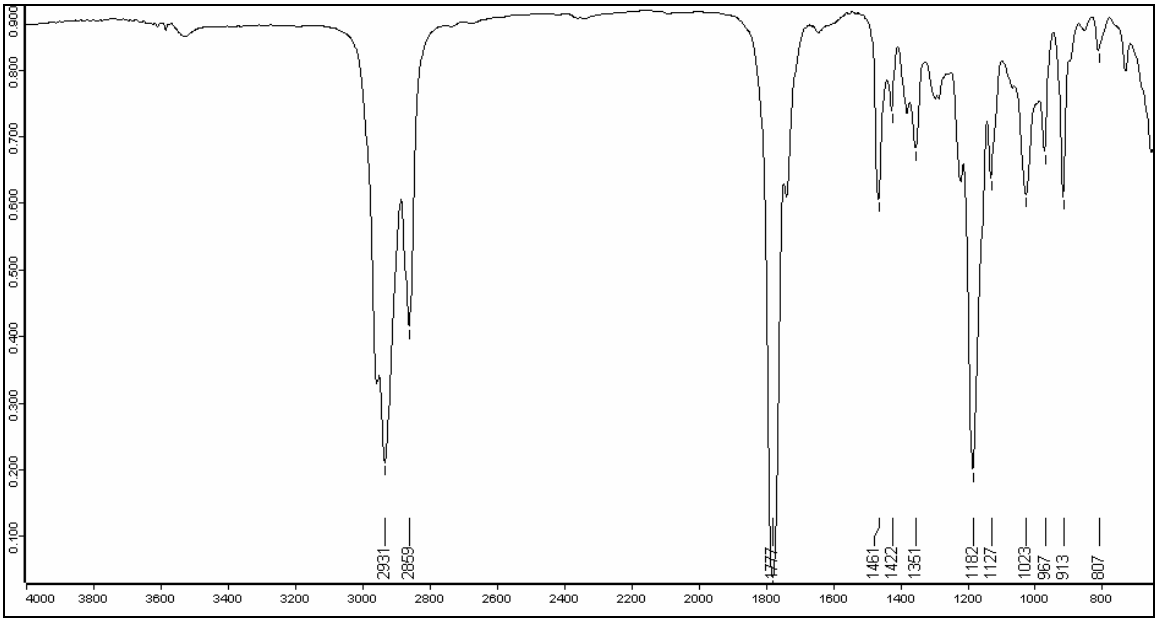


الطيف الكربوني (^{13}C NMR) **للمُنتَج الصافي (125.7 MHz, $CDCl_3$)**



يعزى لِـ	δ (ppm)
C-1	177,1
C-4	80,9
C-2	35,4
C-3	31,5
C-6 الى C-8	29,0-27,9
C-5	25,0
C-9	22,4
C-10	13,9
المُذيب	76,5-77,5

طيف تحت الحمراء (IR) للمُنتَج الصافي (فيلم)



يعزى لِـ	($سم^{-1}$)
الكان، التكافؤ – C – H	2931, 2859
إستر،لاكتون، التكافؤ – C = O	1777