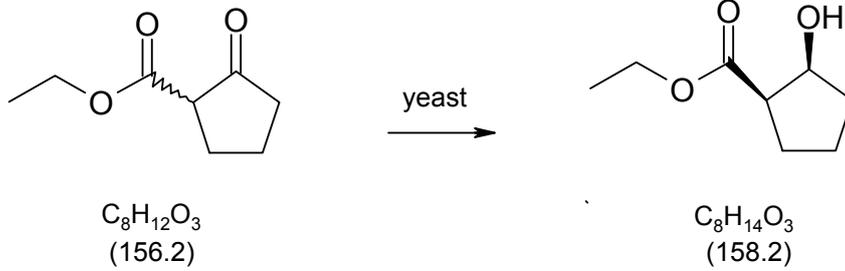


4024 التحضير التماثلي الإنتقائي للملح إستر أثيل الكاربوكسيل الحامضي (1R,2S) سيس- هيدروكسي سايكلوبنتان



التصنيف

أنواع التفاعلات وأصناف المواد
الإختزال، الإختزال الإنتقائي الفراغي
ملح إستر الكاربوكسيل الحامضي، كيتون، كحول، إنزيم، مُنتج طبيعي

طرق العمل

التحريك بالحركة المغناطيسية بواسطة قطعه مغناطيسيه و جهاز تحريك،الإضافه نقطه نقطه بواسطة قمع
إضافة، العمل مع منظم الحرارة، ترشيح، تبخير بالمبخّر الدوّار، إستخلاص، تنقيب، تصحيح، إستعمال
عمود تقطير، تقطير تحت الضغط المخفّض، تسخين بحمام النفط، التحريك بمروحة تحريك. لخلطه كميه
بمقياس 100 ملمول إضافة: التحريك بمروحة تحريك

التعليمات (دفعه بمقياس 100 ملمول)

الأجهزة

دورق ذو السفليه الدائريه بسعة 2 لتر، قمع إضافة، منظم الحرارة، المبخّر الدوّار، جهاز التسخين بمحرك
مغناطيسي، قطعه مغناطيسه مستطيله (الحركة المغناطيسية)، جهاز التقطير، العمود المكتظ بسماكة 10
سينتيمتر، دورق إمتصاص، (قمع بخنر (ط = 6.0 سنتيمتر)، جهاز للإنتزاع المستمر من السوائل، حمام
نفط.

المواد

78,0 غرام	الخميرة الجديدة (خميرة الخباز)
1,56 غرام (10,0 ملمول)	ملح إستر أثيل سايكلوبنتانول الكاربوكسيل الحامضي (نقاوة > 95%)
750 مليلتر	(درجة الغليان 109 م°، 20 hPa؛ مُنتَج مِن NOP 4023)
500 مليلتر	ماء (مغلي)
	ايثر ثنائي الإيثيل (درجة الغليان 35 م°)
	سيلايت 545 (مساعدة للمرشح)
	كبريتات الصوديوم للتجفيف

التفاعل

تُعلق الخميرة الجديدة في ورق ذو سفليه دائريه بسعة 2 لتر، حيث يضاف 78,0 غرام من الخميرة تحت التحريك البطيئ و على شكل أجزاء مع 750 مليلتر من الماء المغلي البارد ثم تُعاد إلى درجة حرارة 30 م°. بعد تعليق الخميرة بالكامل، يضاف 1,56 غرام (10 ملمول) من ملح إستر أثيل سايكلوبنتانول الكاربوكسيل الحامضي نقطه نقطه عبر قمع إضافة خلال 30 دقيقه. يغطي الدورق بورق قصدير ألومنيوم أو بحشوة القطن الطبي و يُحرك خليط التفاعل ببطيء عند درجة حراره 30 م° لمدة يومان.

العمل بعد التفاعل

يضاف لمزيج التفاعل 1 غرام من السيلايت ثم يُحرك التفاعل لمدة ساعه. يشحن قمع بخنر (ط = 6.0 سنتيمتر) بطبقه 2 سنتيمتر من السيلايت الرطب ثم يُرشح المحلول من خلال وسط الترشيح الرطب الى دورق إمتصاص. تُستخلص ماده المرشحه في جهاز للإنتزاع المستمر من السوائل ب 500 مليلتر من إيثر ثنائي إيثل. بعد ذلك تُجفف ماده المرشحه على كبريتات الصوديوم، ثم يُرشح عامل التجفيف و يُيخر المُذيب بالمبخّر الدوّار. ثم تُقطر بقية النقطير تحت الضغط المخفّض (حوالي 20 hPa) على 10 سنتيمتر من العمود المكتظ.

1- جزء 50 – 90 م°: ماده المتقدمه و السابقه من التقطير

2- جزء 94 – 112 م°: الناتج

النواتج الأخرى لم تُحصل عليها

يُقطر جزء المُنتَج ثانية تحت الضغط المخفّض على نفس العمود. يُحصل الجزء الموحد عند 110 م° (15 hPa).

المحصول: 0,55 غرام (3,5 ملمول، 35%)؛

$$n_D^{20} = 1.4578, \text{ optical rotation: } +15.1^\circ (c = 1, \text{CHCl}_3)$$

التعليقات

إن لم يتم إستعمال الخميره المخمره المعلقه، فإن من الإحتمال تَكُون الفطر على الخلطه. لا يُمكن أن يُخزَن المحلول المرشح طويلاً ولذا يَجِبُ أن يُنْتزَع فوراً. لذا يجب أن يُغلى الماء المستعمل قبل ذلك. أثناء التفاعل، كَلَّ حاويات التفاعل يَجِبُ أن تُكُون مُعْطَاه قدر الإمكان بالكامل. أثناء الإنتزاع، تزيد حجم المرحلة المائية بحلول الـ 5-7%! لضمان الإنتزاع المستمر، يَجِبُ أن يُكُون حجم إحتياطي ملائم متوفرَ في جهاز الإنتزاع.

إدارة النفاية

التكرار

يجمع أيثر ثنائي إيثيل المبخر ويُقَطَّر ثانيةً.

التخلص من النفايات

النفايات	التخلص
باقي الترشيح مع السيلانيت	النفاية الصلبة، خالية من الزئبق،
المرحلة المائية الناتجة من الإنتزاع	خطات المذيبات المائية، هلوجين مُحَرَّر (مذيب خالي من الهلوجين)
الماده المتقدمه و السابقه من التقطير	المذيبات العضويه، هلوجين مُحَرَّر (مذيب خالي من الهلوجين)
باقي التقطير	المذيبات العضويه، هلوجين مُحَرَّر (مذيب خالي من الهلوجين)
كبريتات الصوديوم	النفاية الصلبة، خالية من الزئبق

الوقت

تحضير محلول التفاعل: ساعة واحده

التحريك: يومان

العمل: 4 ساعات

الإستراحة

قبل التقطير

درجة الصعوبة

متوسطه

التعليمات (دفعه بمقياس 100 ملمول) الأجهزة

10 ليتر كأس مخبري، قمع إضافة، ماتور تحريك بالمروحه، منظم الحرارة، المبخر الدوار، جهاز التسخين بمحرك مغناطيسي، قطعه مغناطيسه مستطيله (الحركة المغناطيسية)، جهاز التقطير، العمود المكتظ بسماكة 10 سينتيمتر، ورق إمتصاص، قمع بخنر (ط = 26 سنتيمتر)، جهاز للإنتزاع المستمر من السوائل، حمام نطف.

المواد

780 غرام	الخميرة الجديدة (خميرة الخباز)
15,6 غرام (100 ملمول)	ملح إستر أثيل سايكلوبنتانون الكاربوكسيل الحامضي (نقاوة < 95%)
5 لتر	(درجة الغليان 109 م°، 20 hPa؛ مُنتج من NOP 4023)
1 لتر	ماء (مغلي)
	ايثر ثنائي الإيثل (درجة الغليان 35 م°)
	سيلايت 545 (مساعدة مرشح)
	كبريتات الصوديوم للتجفيف

التفاعل

تُعلق الخميرة الجديدة في كأس مخبري بسعة 10 لتر، حيث يضاف 780 غرام من الخميرة تحت التحريك البطيء و على شكل أجزاء مع 5 ليتر من الماء المغلي البارد ثم تُعاد إلى درجة حرارة 30 م°. بعد تعليق الخميرة بالكامل، يضاف 156 غرام (100 ملمول) من إستر أثيل الكاربوكسيل الحامضي سايكلوبنتانون نقطه نقطه عبر قمع إضافة خلال 30 دقيقه. يغطي الدورق بورق قصدير ألمنيوم أو بحشوة القطن الطبي و يُحرك خليط التفاعل ببطيء عند درجة حراره 30 م° لمدة يومان.

العمل بعد التفاعل

يضاف لمزيج التفاعل 200 غرام من السيلايت ثم يُحرك التفاعل لمدة ساعه. يشحن قمع بخنر (ط = 26 سنتيمتر) بطبقه 2 سينتيمتر من السيلايت الرطب ثم يُرشح المحلول من خلال وسط الترشيح الرطب الى ورق إمتصاص. إذا تم إستعمال قمع بخنر أصغر، فإن الخليط يجب أن يُرشح في عدة أجزاء بإستخدام

مرشح جديد ذو حجم وسط لكل ترشيح. تُستخلص المادة المرشحة في جهاز للإنتراع المستمر من السوائل ب1 لتر من ثنائي إيثل إيثر. بعد حوالي 20 ساعة يكتمل الإنتراع. بعد ذلك تُجفف المادة المرشحة على كبريتات الصوديوم، ثم يُرشح عامل التجفيف و يُبخر المُذيب بالمبخر الدوار. ثم تُقطر بقية النقطير تحت الضغط المخفض (حوالي 20 hPa) على 10 سنتيمتر من العمود المكتظ.

1- جزء 50 – 90 م°: المادة المتقدمة و السابقه من التقطير

2- جزء 94 – 112 م°: الناتج

النواتج الأخرى لم تُحصل عليها

تُقطر أجزاء المنتج ثانية تحت الضغط المخفض على نفس العمود. يُحصل الجزء الموحد عند 110 م° (15 hPa).

المحصول: 8,69 غرام (55,3 ملمول، 55%)؛

$n_D^{20} = 1.4578$, optical rotation: $+15.1^\circ$ (c = 1, CHCl₃)

التعليقات

إن لم يتم استعمال الخميره المخمره المعلقه، فإن من الإحتمال تَكون الفطر على الخلطه. لا يُمكن أن يُخزن المحلول المرشح طويلاً ولذا يجب أن يُنزع فوراً. لذا يجب أن يُغلى الماء المستعمل قبل ذلك. أثناء التفاعل، كل حاويات التفاعل يجب أن تكون مُغطاه قدر الإمكان بالكامل. أثناء الإنتراع، تزيد حجم المرحلة المائية بحلول الـ 5-7%! لضمان الإنتراع المستمر، يجب أن يكون حجم إحتياطي ملائم متوفر في جهاز الإنتراع.

إدارة النفايات

التكرار

يجمع أيثر ثنائي إيثل المبخر ويُقطر ثانية.

التخلص من النفايات

التخلص	النفايات
النفاية الصلبة، خالية من الزئبق،	باقي الترشيح مع السيلابيت
خطات المذيبات المائية، هلوجين مُحرر (مذيب خالي من الهلوجين)	المرحلة المائية الناتجة من الإنتراع
المذيبات العضويه، هلوجين مُحرر (مذيب خالي من الهلوجين)	المادة المتقدمة و السابقه من التقطير
المذيبات العضويه، هلوجين مُحرر (مذيب خالي من الهلوجين)	باقي التقطير
النفاية الصلبة، خالية من الزئبق	كبريتات الصوديوم

الوقت

تحضير محلول التفاعل: ساعة واحدة

التحريك: يومان

العمل: 5 ساعات

الإستراحة

قبل التقطير

درجة الصعوبة

صعبه

علم التحليل

مراقبة التفاعل بطبقة الكروماتوجرافيا النحيفة (تي إل سي : TLC) و جي سي (GC)

تحضير العينة:

يُفصل 10 مليلتر من محلول التفاعل من الخميرة خلال الطرد المركزي أو الترشيح على السيلاييت. تُنزع المادة المرشحة و المُصفاة بـ 10 مليلتر من إيثر ثنائي الإيثيل. يُجفف المحلول المُنزع بـ كبريتات الصوديوم ثم تُحلل بـ تي إل سي و جي سي.

شروط TLC:

الماده الممتازه:	TLC- ورق قصدير ألمنيوم، هلام سيليكيا 60
المُذيب المتحرك	سايكلو هكسان/ إيثر ثنائي الإيثيل 4:10
التصوّر	بعد تبخير المُذيب، يُغمس الكروماتوغرام بـ 2% محلول نينهايدرين وبعد ذلك يُجفف بمجفف جوي حار.
R_f (educt)	0,74
R_f (product)	0,40

شروط جي سي:DB-1, L=28 m, d=0.32 mm, film=0.25 μ m

العمود

حقن على عمود

الفتحة

هيدروجين (40 سنتيمتر/ثانية)

غاز ناقل

100 م° الحراري

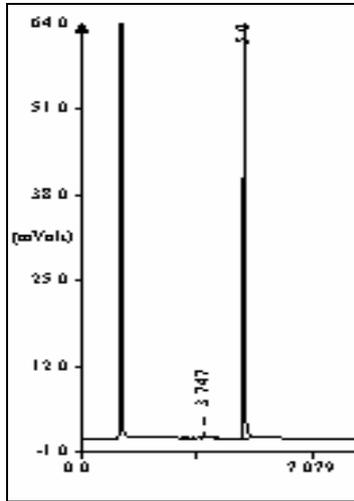
الفرن

FID، 270 م°

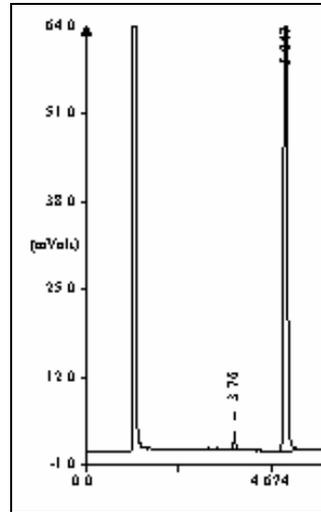
الكاشف

حُسيب التركيز بالمائة من المناطق البالغة الذروة.

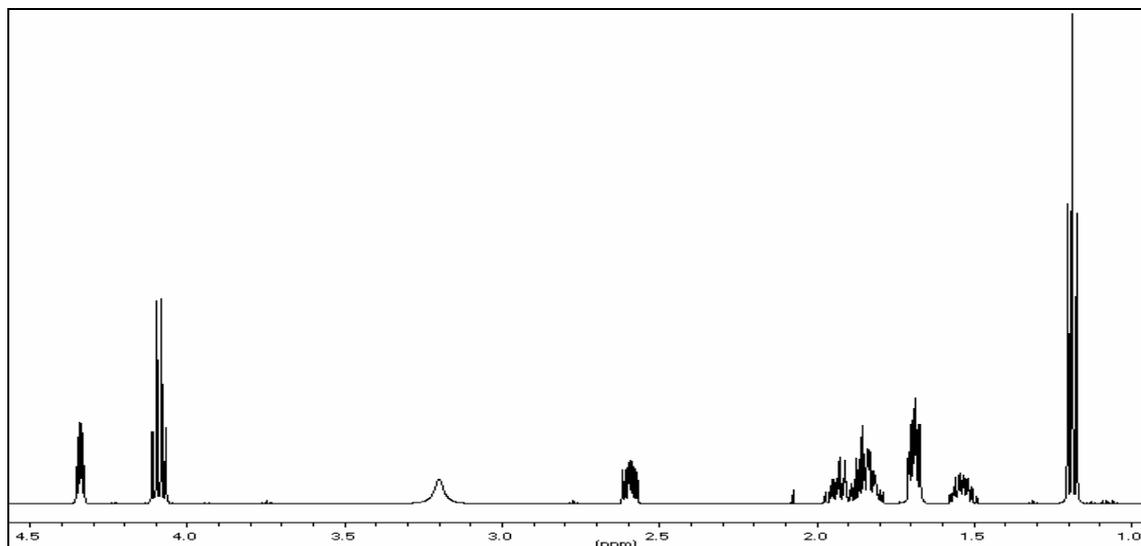
جي سي المُنْتَج بعد التقطير الأول



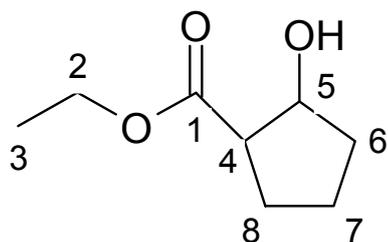
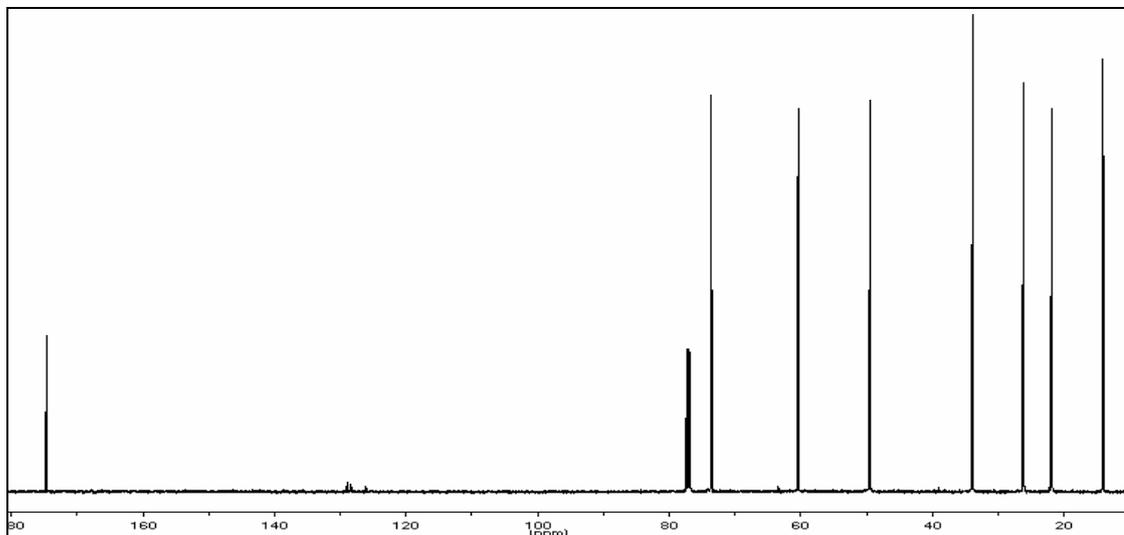
جي سي المُنْتَج بعد التقطير الثاني



وقت الإحتفاظ (بالدقيقة)	المادة	المنطقة البالغة الذروة %	
		بعد التقطير الأول	بعد التقطير الثاني
5.1	المُنْتَج	98,9	99,4

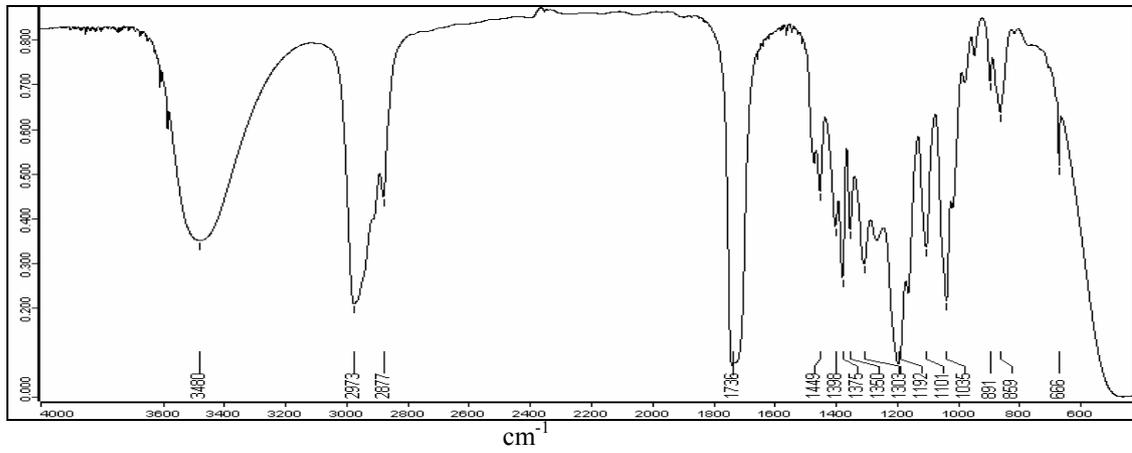
الطيف الهيدروجيني (^1H NMR) للمنتج الصافي (500 MHz, CDCl_3)

يعزى ل	عدد الهيدروجين	التعدّد	δ (ppm)
$\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$	3	t	1,19
حلقي CH_2	6	m	1,5 – 2,0
CH-CO	1	m	2,54 – 2,65
OH	1	br.s	3,2
O-CH_2	2	q	4,08
HO-CH	1	m	4,34

الطيف الكربوني (^{13}C NMR) للمنتج الصافي (125.8 MHz, CDCl_3)

يعزى ل	δ (ppm)
C-1	174,6
C-5	73,6
C-2	60,4
C-4	49,5
C-6	33,9
C-8	26,1
C-7	21,8
C-3	14,0
المذيب	76,5-77,5

طيف تحت الحمراء (IR) للمنتج الصافي (فيلم)



يعزى لـ	(سم ⁻¹)
التكافؤ-O-H	3480
ألكان، التكافؤ-C-H	2973, 2877
إستر، التكافؤ-C=O	1736