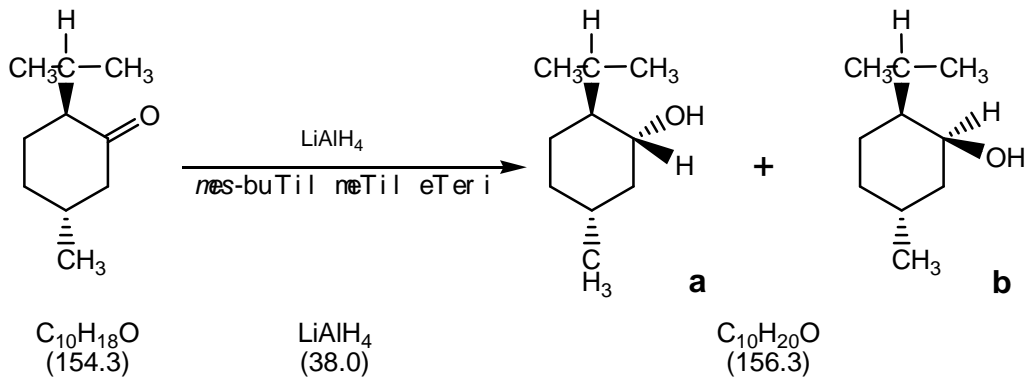


**2022 L-(-)-მენტონის აღდგენა ლითიუმალუმინის ჰიდრიდით (-)-მენტოლამდე (a) და (+)-ნეომენტოლამდე (b).**



### კლასიფიკაცია

#### რეაქციის ტიპები და ნაერთთა კლასები

კეტონებში კარბონილის ჯგუფის რეაქციები, აღდგენა, სტერეოსელექტიური ჩანაცვლება

კეტონი, სპირტი, მეტალის ჰიდრიდის კომპლექსი, ბუნებრივი ნაერთი

#### სამუშაოს მეთოდები

მუშაობა უწყლო არეში, მორევა მექანიკური სარეველით, წვეთწვეთობით მიმატება საწვეთი ძაბრის საშუალებით, გაცხელება უკუმაცივრის თანაობისას, გაფილტვრა, აორთქლება როტაციულ ამორთქლებელზე, გამოხდა შემცირებულ წნევაზე, გაცივება აბაზანაზე, გაცხელება ზეთის აბაზანაზე

### მეთოდის (100 მმოლი ნივთიერებისათვის)

#### ხელსაწყოები

500 მლ-იანი სამყელა კოლბა, მეტალის უკუმაცივარი, გამშრობი მილი, მუშაობა ინერტულ აირებთან, მექანიკური სარეველა, საწვეთი ძაბრი წნევის გამათანაბრებლით, ბიუხნერის კოლბა და ძაბრი, როტაციული ამორთქლებელი, გამოსახდელი აპარატი, მაგნიტური სარეველა გამათბობლით, მაგნიტური ბარაბაცა, ვაკუუმტუმბო, აბაზანა გასაცივებლად, ზეთის აბაზანა

#### რეაქტივები

L-(-)-მენტონი (დულ. ტ. 85-66 °C/163კპა),  $[\alpha]_D^{20} = -29.6^\circ$  15.4 გ (100 მმოლი)  
 ლითიუმალუმინის ჰიდრიდი 5.32 გ (140 მმოლი)

<i>მეს-ბუთილმეთილეთერი</i> (მშრალი) (დულ. ტ. 55 °C)	240 მლ
ნატრიუმის ტუტის ხსნარი (15%)	6 მლ
კალციუმის კარბონატი გამშრობად	

### რეაქციის მიმდინარეობა

სარეაქციო აპარატურა შედგება 500 მლ-იანი სამყელა კოლბისაგან, რომელსაც მორგებული აქვს მექანიკური სარეველა, მეტალის უკუმაცივარი ქლორკალციუმის მილით და საწვეთი ძაბრი. საწვეთი ძაბრი უნდა იყოს აბსოლუტურად მშრალი, უმჯობესია, გაირეცხოს აზოტით. კოლბაში ასხამენ 160 მლ მშრალ *მეს-ბუთილმეთილეთერს* და ამატებენ 5.32 მგ (140 მმოლი) ლითიუმალუმინის ჰიდრიდს. ურევენ 5 წუთის განმავლობაში. შემდეგ საწვეთი ძაბრიდან წვეთწვეთობით ამატებენ 15.4 გ (100 მმოლი) L-(–)-მეთანონისა და 60 მლ მშრალი *მეს-ბუთილმეთილეთერის* ნარევს ისე, რომ სარეაქციო ნარევი სუსტად დულდეს. ნარევს აცხელებენ კიდევ 2 საათის განმავლობაში.

### დამუშავება

სარეაქციო ნარევს აცივებენ აბაზანაზე 0 °C-მდე (უსაფრთხოების გამო არ შეიძლება რადგან სარეაქციო ნარევი არის  $\text{LiAlH}_4$ ). მორევის პირობებში, ძალიან ფრთხილად საწვეთი ძაბრიდან წვეთწვეთობით უმატებენ 6 მლ წყალს, 6 მლ 15%-იან ნატრიუმის ტუტის ხსნარს და 16 მლ წყალს ლითიუმალუმინის ჰიდრიდის სრულ დაშლამდე. აირების გამოყოფის გამო სარეაქციო ნარევი ქაფდება და დულს. წარმოიქმნება უფერო, ბლანტი ნაშთი. დამატების დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევს ურევენ კიდევ 30 წუთის განმავლობაში და ფილტრავენ ბიუხნერის ძაბრზე. თუ ფილტრატი არ იქნება გამჭირვალე, მას კიდევ ერთხელ ფილტრავენ. შემდეგ ფილტრატს აშრობენ კალიუმის კარბონატზე, ფილტრავენ, გამხსნელს აორთქლებენ როტაციულ ამორთქლებელზე. მიიღება უფერო ზეთისებური ნაშთი.

ნედლი პროდუქტის გამოსავლიანობა: 13.5გ; სისუფთავე გაზური ქრომატოგრაფიის საფუძველზე 98%; თანაფარდობა მენტოლი : ნეომენტოლი 73 : 27.

ნედლი პროდუქტი გადააქვთ პატარა გამოსახდელ აპარატში და ხდიან შემცირებულ წნევაზე (დაახლოებით 20 კპა) .

გამოსავლიანობა: 12.5 გ (80.0 მმოლი, 80%); დულ. ტ. 102-104 °C;  $[\alpha]_D^{20} = -28.1^\circ$ . სისუფთავე და იზომერული თანაფარდობა იგივეა რაც ნედლ პროდუქტში.

**ნარჩენების შეგროვება და უტილიზაცია****რეციკლიზაცია**

გადადენილ *მეს-ბუთილმეთილეთერს* აგროვებენ და ხდიან.

**უტილიზაცია**

ნაშთი	უტილიზაცია
ლითიუმალუმინის ჰიდრიდის ჰიდროლიზის შემდეგ დარჩენილი ნაშთი	მყარი ნაშთი, არ შეიცავს ვერცხლისწყალს
ნაშთი გამოხდის შემდეგ	გამხსნელი, არ შეიცავს ჰალოგენებს
კალიუმის კარბონატი	მყარი ნაშთი, არ შეიცავს ვერცხლისწყალს

**დრო**

7 საათი

**შესვენება**

ლითიუმალუმინის ჰიდრიდის ჰიდროლიზისას, ნალექის გაფილტვრისას და გამოხდის წინ

**სირთულის ხარისხი**

რთული

**მეთოდის კა (10 მმოლი ნივთიერებისათვის)****ხელსაწყოები**

100 მლ-იანი სამყელა კოლბა, მეტალის უკუმაცივარი, გამშრობი მილი, მუშაობა ინერტულ აირებთან, მექანიკური სარეველა, საწვეთი ძაბრი წნევის გამათანაბრებლით, ბიუხნერის კოლბა და ძაბრი, როტაციული ამორთქლებელი, გამოსახდელი აპარატი, მაგნიტური სარეველა გამათბობლით, მაგნიტური ბარაზაცა, ვაკუუმტუმბო, აბაზანა გასაცივებლად, ზეთის აბაზანა

**რეაქტივები**

L(-)-მენტონი (დულ. ტ. 85-66 °C/1633ა), $[\alpha]_D^{20} = -29.6^\circ$	1.54 გ (10.0 მმოლი)
ლითიუმალუმინის ჰიდრიდი	532 მგ (14.0 მმოლი)
<i>მეს-ბუთილმეთილეთერი</i> (მშრალი) (დულ. ტ. 55 °C)	70 მლ
ნატრიუმის ტუტის ხსნარი (15%)	1 მლ
კალიუმის კარბონატი გამშრობად	

### რეაქციის მიმდინარეობა

სარეაქციო აპარატურა შედგება 100 მლ-იანი სამყელა კოლბისაგან, რომელსაც მორგებული აქვს მექანიკური სარეველა, მეტალის უკუმაცივარი ქლორკალციუმის მილით და საწვეთი ძაბრი. საწვეთი ძაბრი უნდა იყოს აბსოლუტურად მშრალი, უმჯობესია გაირეცხოს აზოტით. კოლბაში ასხამენ 40 მლ მშრალ მეს-ბუთილმეთილეთერს და ამატებენ 532 მგ (14.0 მმოლი) ლითიუმალუმინის ჰიდრიდს. ურევენ 5 წუთის განმავლობაში. შემდეგ საწვეთი ძაბრიდან წვეთწვეთობით ამატებენ 1.54 გ (10.0 მმოლი) L-(–)-მეთანონისა და 20 მლ მშრალი მეს-ბუთილმეთილეთერის ნარევს ისე, რომ სარეაქციო ნარევი სუსტად დულდეს. ნარევს აცხელებენ კიდევ 2 საათის განმავლობაში.

### დამუშავება

სარეაქციო ნარევს აცივებენ აბაზანაზე 0 °C-მდე (უსაფრთხოების გამო არ შეიძლება ყინულის აბაზანის გამოყენება, რადგან სარეაქციო ნარევში არის  $\text{LiAlH}_4$ ). მორევის პირობებში, ძალიან ფრთხილად საწვეთი ძაბრიდან წვეთწვეთობით უმატებენ 1 მლ წყალს, 1მლ 15%-იან ნატრიუმის ტუტის ხსნარს და 4 მლ წყალს ლითიუმალუმინის ჰიდრიდის სრულ დაშლამდე. აირების გამოყოფის გამო სარეაქციო ნარევი ქაფდება და დულს. წარმოიქმნება უფერო, ბლანტი ნაშთი. დამატების დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევს ურევენ კიდევ 30 წუთის განმავლობაში და ფილტრავენ ბიუხნერის ძაბრზე. თუ ფილტრატი არ იქნება გამჭირვალე, მას კიდევ ერთხელ ფილტრავენ. შემდეგ ფილტრატს აშრობენ კალიუმის კარბონატზე, ფილტრავენ, გამხსნელს აორთქლებენ როტაციულ ამორთქლებელზე. მიიღება უფერო ზეთისებური ნაშთი.

ნედლი პროდუქტის გამოსავლიანობა: 1.35 გ; სისუფთავე გაზური ქრომატოგრაფიის საფუძველზე 98%; თანაფარდობა მენტოლი : ნეომენტოლი 73 : 27.

ნედლი პროდუქტი გადააქვთ პატარა გამოსახდელ აპარატში და ხდიან შემცირებულ წნევაზე (დაახლოებით 20 ჰპა) .

გამოსავლიანობა: 1.05 გ (6.72 მმოლი, 67%); დულ. ტ. 102-104 °C;  $[\alpha]_D^{20} = -28.1^\circ$ . სისუფთავე და იზომერული თანაფარდობა იგივეა რაც ნედლ პროდუქტში.

**ნარჩენების შეგროვება და უტილიზაცია****რეციკლიზაცია**

გადადენილ *მეს*-ბუთილმეთილეთერს აგროვებენ და ხდიან.

**უტილიზაცია**

ნაშთი	უტილიზაცია
ლითიუმალუმინის ჰიდრიდის ჰიდროლიზის შემდეგ დარჩენილი ნაშთი	მყარი ნაშთი, არ შეიცავს ვერცხლისწყალს
ნაშთი გამოხდის შემდეგ	გამხსნელი, არ შეიცავს ჰალოგენებს
კალიუმის კარბონატი	მყარი ნაშთი, არ შეიცავს ვერცხლისწყალს

**დრო**

6 საათი

**შესვენება**

ლითიუმალუმინის ჰიდრიდის ჰიდროლიზისას, ნალექის გაფილტვრისას და გამოხდის წინ

**სირთულის ხარისხი**

რთული

**ანალიზი****რეაქციის კონტროლი**

რეაქციის მონიტორინგი შესაძლებელია თხელფენოვანი და გაზური ქრომატოგრაფიის საშუალებით, მაგრამ უსაფრთხოების ინტერესებიდან გამომდინარე, სინჯის აღება რეაქციის მსვლელობისას არ არის მიზანშეწონილი.

**თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია**

პირობები:

ადსორბენტი:	DC-Alufolie სილიკაგელი 60 F <sub>254</sub>
ელუენტი:	პეტროლეინის ეთერი (40-60 °C)/ეთილაცეტატი 1:1
გამამჟღავნებელი	ვანილინი
R <sub>f</sub> (მენტოლი)	0.80
R <sub>f</sub> (მენტოლი/ნეომენტოლი)	0.62

## გაზური ქრომატოგრაფია

სინჯის მომზადება:

40 მგ ნარევის ხსნიან 1 მლ დიქლორმეთანში.

პირობები :

სვეტი: Zebtron ZB-1, სიგრძე 15 მ, დიამეტრი 0.25 მმ, შიგა დიამეტრი 0.25 მკმ,  
(Phenomenex, Torrance, CA, USA)

ინჟექტირება: ტემპერატურა 260 °C; გავრცობითი ინჟექტირება 20:1; მოცულობა 0.1 მკლ

აირმატარებელი: He, წნევა 100 კპა

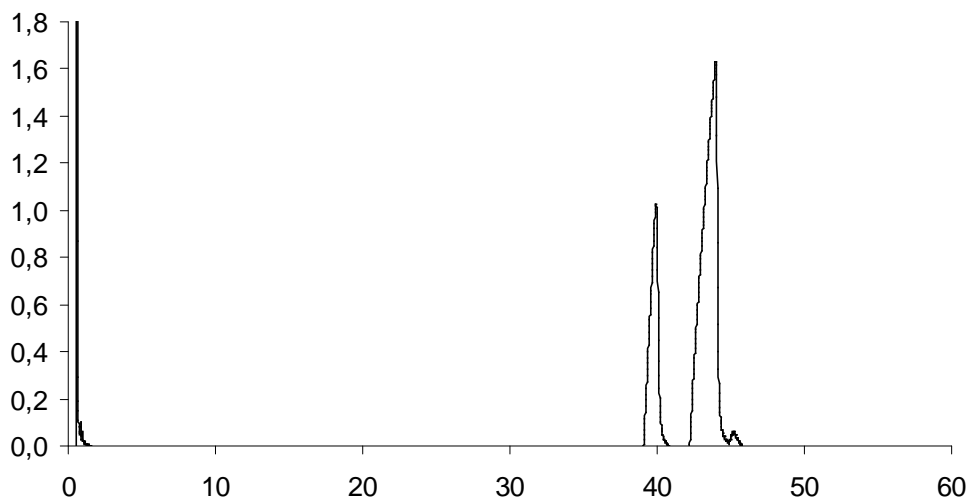
ღუმელი: 40 °C იზოთერმა

დეტექტორი: FID, 260 °C, H<sub>2</sub> 30 მლ/წთ; აირი ბალონიდან 361 მლ/წთ; აირი N<sub>2</sub>, ნაკადი 14.9 მლ/წთ (59 კპა)

ინტეგრატორი: Integrator 4290 (Thermo Separation Products)

პროცენტული თანაფარდობა გამოთვლილია პიკის ფართობის საფუძველზე

## ნედლი პროდუქტის ქრომატოგრამა



შეკვების დრო (წმ)	ნაერთი	პიკის ფართობი, %
39.9	ნეომენტოლი	26.7
44.0	მენტოლი	72.3
45.1	უცნობია	1.0

პიკი 45.1 წუთზე არ მიეკუთვნება რომელიმე კონკრეტულ ნივთიერებას.

გაზური ქრომატოგრაფიის მონაცემები ნედლი და სუფთა პროდუქტებისათვის პრაქტიკულად იდენტურია.

თანაფარდობა მენტოლსა და ნემენოლს შორის გაზური ქრომატოგრაფიის საფუძველზე წარმოადგენს **73 : 27**.

### სუფთა პროდუქტის ოპტიკური ბრუნვა

კომპონენტების ოპტიკური ბრუნვა ლიტერატურული მონაცემები:

$[\alpha]_D^{20}$  (მენტოლი):  $-59.6^\circ$  (ეთანოლი)

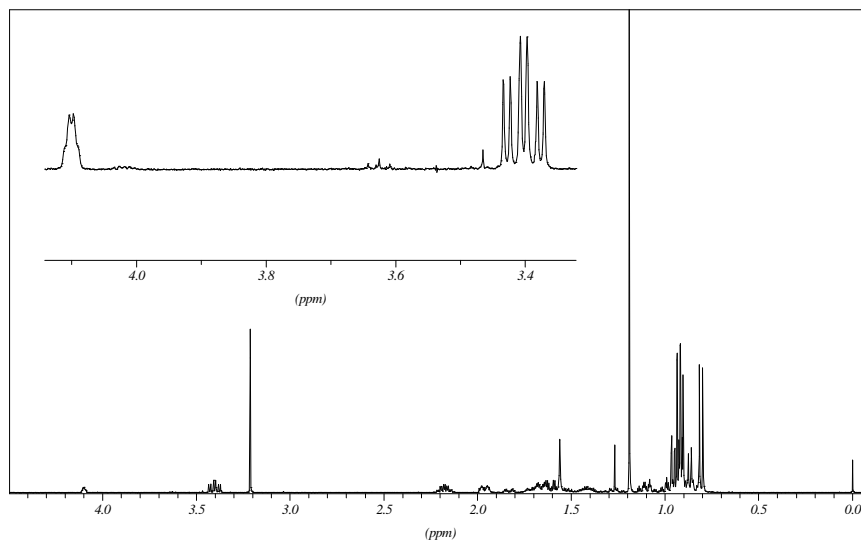
$[\alpha]_D^{20}$  (ნემენოლი):  $+19.8^\circ$  (ეთანოლი)

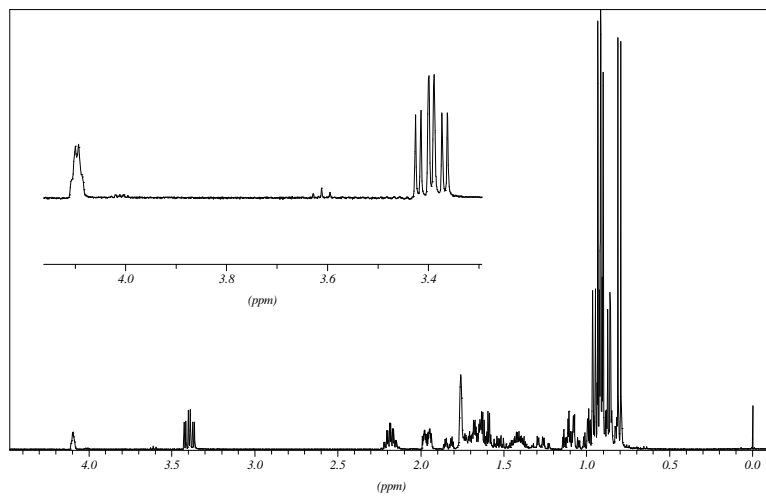
სუფთა პროდუქტის ოპტიკური ბრუნვა, განსაზღვრული ეთანოლის 3%-იან ხსნარში:

$[\alpha]_D^{20} = -28.10^\circ$

შესაბამისად, თანაფარდობა მენტოლი/ნემენოლი = **69 : 31**.

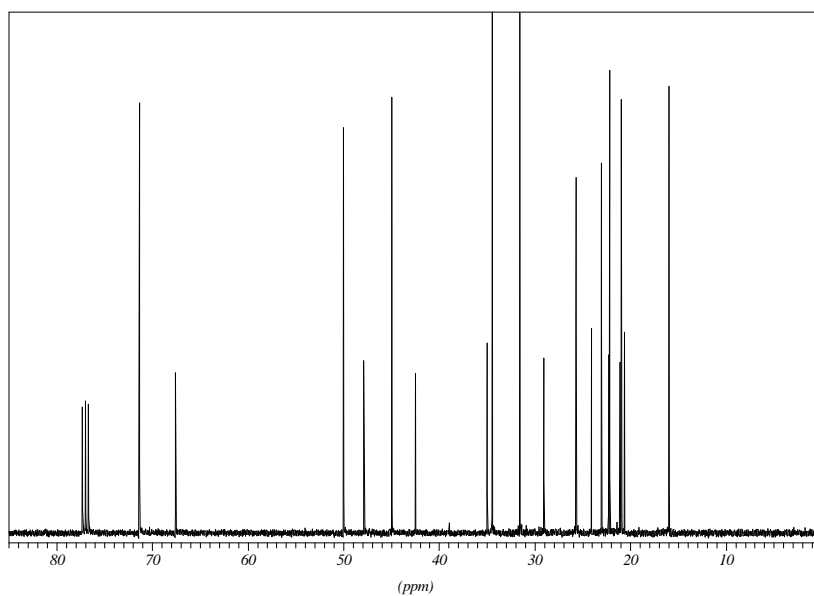
### ნედლი პროდუქტის $^1\text{H}$ ბმრ სპექტრი (400 მჰც, $\text{CDCl}_3$ )



სუფთა პროდუქტის  $^1\text{H}$  ბმრ სპექტრი (400 მჰც,  $\text{CDCl}_3$ )

δ (ვმნ)	მულტიპლეტობა	ფარდობითი ინტენსივობა	შესაბამისობა
3.40	m	72	CH – OH (მენტოლი)
4.10	m	28	CH – OH (ნეომენტოლი)
0.7 – 2.3	m		სხვა პროდუქტები მენტონიდან და ნეომენტონიდან

პიკები 1.19 და 3.20 ვმნ შეესაბამება მეს-ბუთილმეთილეთერს.

სუფთა პროდუქტის  $^{13}\text{C}$  სპექტრი (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

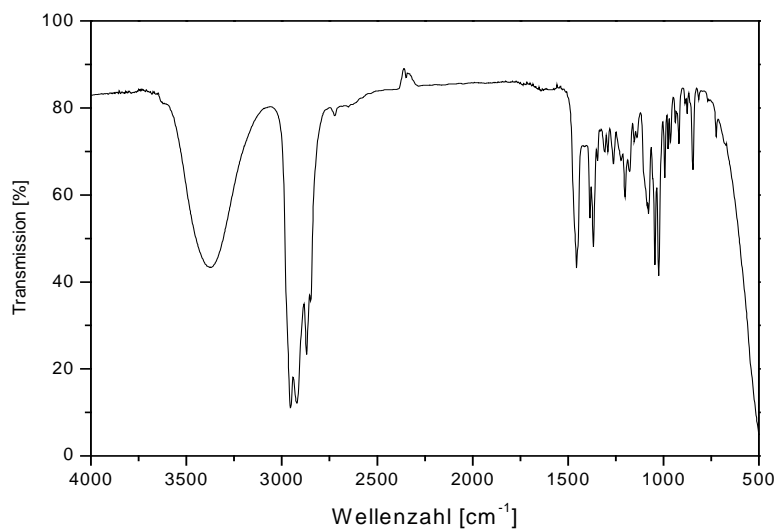




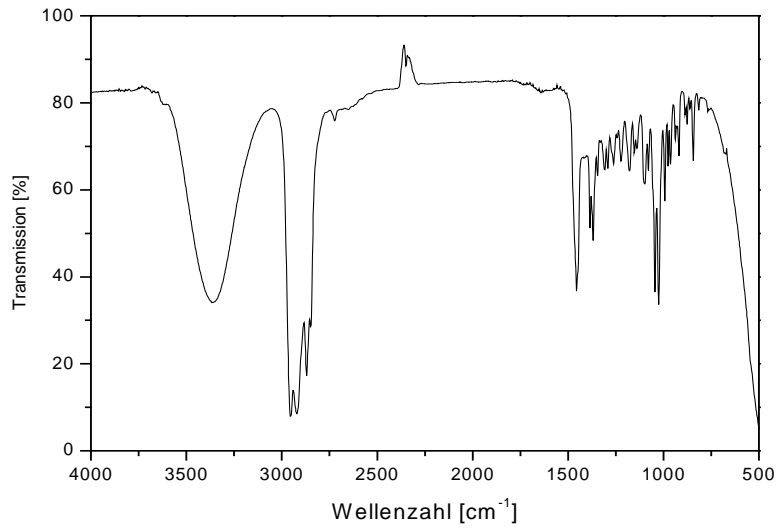
მენტოლი		ნემენტოლი	
δ (ვმნ)	შესაბამისობა	δ (ვმნ)	შესაბამისობა
71.36	C-1	67.57	C-1
50.01	C-2	47.88	C-2
44.97	C-6	42.50	C-6
34.48	C-4	34.99	C-4
31.57	C-5	29.05	C-5
25.67	C-7	25.72	C-7
23.02	C-3	24.09	C-3
22.15	C-9	22.28	C-9
20.95	C-8	21.10	C-8
15.97	C-8	20.64	C-8

პიკები 76.5-77.5 ვმნ შეესაბამება გამხსნელს.

ნედლი პროდუქტის იწ სპექტრი (ფირი)



## სუფთ პროდუქტის იწ სპექტრი (ფირი)



სმ <sup>-1</sup>	შესაბამისობა
3360	O – H – ბმა
2970 – 2860	C – H – ბმა, ალკანი