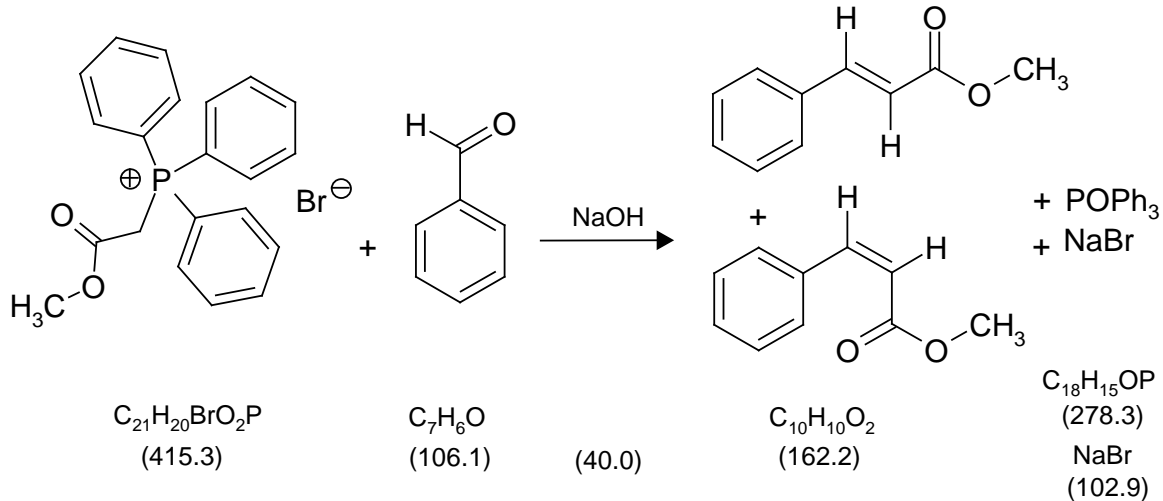


**2030 კარბომეთოქსიმეთილტრიფენილ-ფოსფონიუმის ბრომიდის ურთიერთქმედების რეაქცია ბენზალდეჰიდთან**



**კლასიფიკაცია**

**რეაქციის ტიპები და ნაერთთა კლასები**

ალდეჰიდებში კარბონილის ჯგუფის რეაქცია, ალკენების სინთეზი, ვიტიგის რეაქცია

ფოსფორორგანული ნაერთები, ფოსფონიუმის მარილი, ალდეჰიდი, ალკენი

**სამუშაოს მეთოდები**

წვეთწვეთობით დამატება საწვეთი ძაბრიდან, მორევა მაგნიტურ სარეველაზე, გაცხელება უკუმაცივრით, აორთქლება როტაციულ ამორთქლებელზე, გაფილტვრა, გამოხდა შემცირებულ წნევაზე, ექსტრაქცია, შენჯღრევა, გაცხელება ზეთის აბაზანაზე

**მეთოდის (გათვალისწინებულია 100 მმოლი ნივთიერებისათვის)**

**ხელსაწყოები**

250 მლ-იანი სამყელა კოლბა, 500 მლ-იანი მრგვალძირა კოლბა, მაგნიტური სარეველა გამათბობლით, მაგნიტური ბარბაცა, თერმომეტრი, უკუმაცივარი, საწვეთი ძაბრი წნევის გამათანაბრებლით, გამყოფი ძაბრი, ბიუხნერის კოლბა, მინის ძაბრი ფორიანი ფსკერით (ფილტრი 125 მლ, ფორიანობა 3), 100 მლ მრგვალძირა კოლბა, გამოსახდელი აპარატი, როტაციული ამორთქლებელი, ვაკუუმტურბო, ზეთის აბაზანა

**რეაქტივები**

ბენზალდეჰიდი (ახლად გამოხდილი)

(დუღ. ტ. 179°C)

10.6 გ (10.1 მლ, 100 მმოლი)

კარბომეთოქსიმეთილტრიფენილფოსფონიუმის

ბრომიდი (ლღ. ტ. 154-157 °C, პროდუქტი 2029

სინთეზიდან)

41.5 გ (100 მმოლი)

NaOH

4.1 გ (103 მმოლი)

მეთანოლი (დუღ. ტ. 65 °C)

150 მლ

ნ-ჰეპტანი (დუღ. ტ. 98 °C)

250 მლ

მეს-ბუთილმეთილეთერი

100 მლ

ნატრიუმის დისულფიტი ( $\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$ )~ 65 გ ( $\text{NaHSO}_3$  100 მლ ნაჯერი  
წყალხსნარისთვის)

ნატრიუმის სულფატი გამშრობად

~ 5 გ

**რეაქციის მიმდინარეობა**

250 მლ–იან სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს უკუმაცივარი და თერმომეტრი, 150 მლ მეთანოლში გათბობის პირობებში (30-40 °C) ხსნიან 4.10 გ (103 მმოლი) NaOH. სარეაქციო ნარევეს გაცივების შემდეგ უმატებენ 41.5 გ (100 მმოლი) კარბომეთოქსიმეთილტრიფენილფოსფონიუმის ბრომიდს. დამატების შემდეგ ღია ყვითელი ფერის ნარევი იღებს რძისფერს. სარეაქციო ნარევეს მორგების პირობებში წვეთწვეთობით უმატებენ ახლად გამოხდილ 10.6 გ (10.1 მლ, 100 მმოლი) ბენზალდეჰიდს (დამატების დრო 20–30 წუთი). ნარევი ხდება მოყვითალოყავისფერი და გამჭირვალე. სარეაქციო არის ტემპერატურაა 45 °C. ნარევეს აცხელებენ 4 საათის განმავლობაში და ტოვებენ ოთახის ტემპერატურაზე მთელი ღამის განმავლობაში.

**დამუშავება**

სარეაქციო ნარევი გადააქვთ 500 მლ–იან კოლბაში და მეთანოლს აშორებენ როტაციულ ამორთქლებელზე. კოლბაში რჩება 55.8 გ ყავისფერი ნაშთი, რომელიც შეიცავს დარიჩინმჟავა მეთილის ეთერს, ტრიფენილფოსფანოქსიდს, ბენზალდეჰიდს და ნატრიუმის ბრომიდს.

ნაშთს ამუშავებენ რამდენჯერმე 50 მლ ნ-ჰეპტანით:

ამისათვის იყენებენ მინის ძაბრს ფორიანი ფსკერით (125 მლ, ფორიანობა 3), ბიუხნერის ძაბრს, რომელიც დაკავშირებულია ვაკუუმტუმბოსთან. მინის ძაბრში ათავსებენ სარეაქციო ნარევეს, უმატებენ 50 მლ ნ-ჰეპტანს და ნელა, მინის წვირით ურევენ მანამ, სანამ ძაბრიდან წვეთა არ შეწყდება (დაახლოებით 5 წუთი).

დარჩენილ ნაშთს აშრობენ ვაკუუმზე. ფილტრატს ასხავენ 100 მლ–იან მრგვალი კოლბაში და გამხსნელს აორთქლებენ, საზღვრავენ მიღებული ნაშთის რაოდენობას. ძაბრზე დარჩენილ ნარევს კვლავ უმატებენ ჰექსანს და ზემოთ აღწერილ პროცესს იმეორებენ 4–5–ჯერ.

მაგალითი:

გამხსნელის დამატება	ნ–ჰექტანის აორთქლების შემდეგ დარჩენილი ნაშთი (გ)	თვისება
1	13.40	უფერო სითხე
2	3.17	უფერო სითხე
3	0.508	უფერო სითხე
4	0.180	უფერო სითხე მყარი ნაწილაკებით
5	0.125	უფერო მყარი ნაშთი

თხევადი ნაშთი შეიცავს დაახლოებით 90% დარიჩინისმჟავა მეთილის ეთერს, ხოლო მყარი ნაშთი 90% ტრიფენილფოსფანოქსიდს.

1–4 ნაშთებს აერთიანებენ და თავიდან ამუშავებენ როგორც ნედლ პროდუქტს.

ნედლი პროდუქტის გამოსავლიანობა 17.3 გ. სისუფთავე გაზური ქრომატოგრაფიის საფუძველზე 87%, დარიჩინისმჟავას მეთილის ეთერის *ცის–* და *ტრანს–*იზომერების ნარევის თანაფარდობა 32 : 68, ბენზალდეჰიდი დაახლოებით 5%.

ბენზალდეჰიდის მოსაშორებლად ნედლ პროდუქტს ხსნიან 100 მლ *მეს–*ბუთილმეთილეთერში (შესაძლებელია ხსნარში დარჩეს ტრიფენილფოსფანოქსიდის გაუხსნელი მყარი ნაწილაკები. ამისათვის ხსნარს ფილტრავენ ქაღალდის ფილტრზე და ჩარეცხავენ მცირე რაოდენობა *მეს–*ბუთილმეთილეთერით).

*მეს–*ბუთილმეთილეთერში გახსნილი ნედლ პროდუქტი გადააქვთ გამყოფ ძაბრში და მინიმუმ ოთხჯერ ენერგიულად შეანჯღრევენ 20 მლ ნატრიუმის ჰიდროსულფატის ნაჯერ ხსნართან. შემდეგ რეცხავენ 20 მლ წყლით. ორგანულ ფაზას აშრობენ ნატრიუმის სულფატზე, ფილტრავენ და გამხსნელს აშრობენ. რჩება უფერო სითხე.

გამოსავლიანობა 14 გ; სისუფთავე 97% გაზური ქრომატოგრაფიის საფუძველზე, ბენზალდეჰიდი < 1%.

გამოყოფილ ნედლ პროდუქტს ხდიან ფრაქციულად შემცირებულ წნევაზე.

გამოხდის პროტოკოლი (მაგალითი):

ფრაქცია	გამოსავლიანობა	დულ. ტ. (3.7 ჰჰა)	სისუფთვე გაზური ქრომატოგრაფიის საფუძველზე	თანაფარდობა ცის : ტრანს
1	1.00 გ (6.17 მმოლი, 6%)	101 °C–მდე	95%	50 : 50
2	8.96 გ (55.2 მმოლი, 55%);	101 °C	> 99%	35 : 65
3	1.41 გ (8.69 მმოლი, 9%)	101-105 °C	> 99%	19 : 81

(ლიტერატურული მონაცემებით დარიჩინის მჟავას მეთილის ეთერის დულ. ტ.: ცის–იზომერის – 230-232 °C, ტრანს–იზომერის – 260 °C)

ნაშთი გამოხდის შემდეგ: 1.83 გ ღია ყვითელი ფერის მყარი ნაშთი, ძირითადად ტრიფენილფოსფანოქსიდი.

ზემოთ აღწერილი დამუშავების შედეგად მიღებულ დედახსნარს უმატებენ ნ-ჰეპტანს. წარმოქმნილი ყავისფერი ნაშთი შედგება ტრიფენილფოსფანოქსიდისა და ნატრიუმის ბრომიდისგან.

საერთო წილი: 36.1 გ (95% თეორიული გამოსავლიანობის მიხედვით)

იმ შემთხვევაში, თუ საჭიროა ტრიფენილფოსფანოქსიდის გამოყოფა ნარევიდან, ნატრიუმის ბრომიდს ამორებენ წყალში გახსნით. ამ დროს ჭიქაში გამოყოფილ ნალექს ხსნიან 120 მლ წყალში და ურევვენ 15 წუთის განმავლობაში, ფილტრავენ, რეცხავენ ორჯერ 20 მლ წყლით და კვლავ ფილტრავენ. ტრიფენილფოსფანოქსიდს ამრობენ ვაკუუმ ექსიკატორში რამდენიმე დღის განმავლობაში მუდმივ მასამდე.

გამოსავლიანობა: 27.5 გ (98.8 მმოლი, 99%); უფერო მყარი ნივთიერება, ლ. ტ. 150-153 °C (ლიტ.მონაცემებით 155-158 °C)

### შენიშვნა

ნედლი პროდუქტის გამოხდის წინ აუცილებელია ბენზალდეჰიდის მოშორება ნატრიუმის ჰიდროსულფატთან ექსტრაქციის გზით. წინააღმდეგ შემთხვევაში ბენზალდეჰიდი იქნება ყველა ფრაქციაში. ბენზალდეჰიდის მოშორება შესალებელია მხოლოდ კონცენტრირებული ნატრიუმის ჰიდროსულფიტის ხსნართან ექსტრაქციის გზით.

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

დედახსნარიდან გამოხდილ მეთანოლს, ნ-ჰეპტანს და ნატრიუმის ჰიდროსულფიტთან ექსტრაქციის შემდეგ გამოყოფილ მეს-ბუთილმეთილეთერს აგროვებენ და გამოხდიან.

**უტილიზაცია**

ნარჩენი	უტილიზაცია
ნატრიუმის ჰიდროსულფიტის წყალხსნარი	ორგანული გამხსნელების ნარევი წყალთან, ჰალოგენშემცველი
NaBr-ის შემცველი ფილტრატი	ორგანული გამხსნელების ნარევი წყალთან, ჰალოგენშემცველი
ნაშთი გამოხდის შემდეგ	მყარი ნაშთი, არ შეიცავს ვერცხლისწყალს
ტრიფენილფოსფანოქსიდი NaBr-ით ან მის გარეშე	მყარი ნაშთი, არ შეიცავს ვერცხლისწყალს
ნატრიუმის სულფატი	მყარი ნაშთი, არ შეიცავს ვერცხლისწყალს

**დრო**

სულ 10 საათი; 5 საათი რეაქციის მიმდინარეობისათვის, 5 საათი დამუშავებისათვის

**შესვენება**

უკუმაცივარზე გაცხელების შემდეგ და სამუშაოს ყველა ეტაპის შემდეგ

**სირთულის ხარისხი**

მარტივი

## ანალიზი

### გაზური ქრომატოგრაფია

პირობები:

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

ინჟექტირება: ტემპერატურა 280 °C; გავრცობითი ინჟექტირება; მოცულობა 0.1 მკლ

აირმატარებელი: H<sub>2</sub>, წნევა 150 კპა

ღუმელი: საწყისი ტემპერატურა 30 °C (2 წთ), 8 °C/წთ 250 °C (2 წთ)

დეტექტორი: FID, 300 °C, H<sub>2</sub> 25.1 მლ/წთ; აირი ბალონიდან 393 მლ/წთ

ინტეგრირება: Integrator 4290

სინჯის მომზადება:

დაალოებით 25 მგ ნივთიერებას ხსნიან 0.5 მლ დიქლორმეთანში.

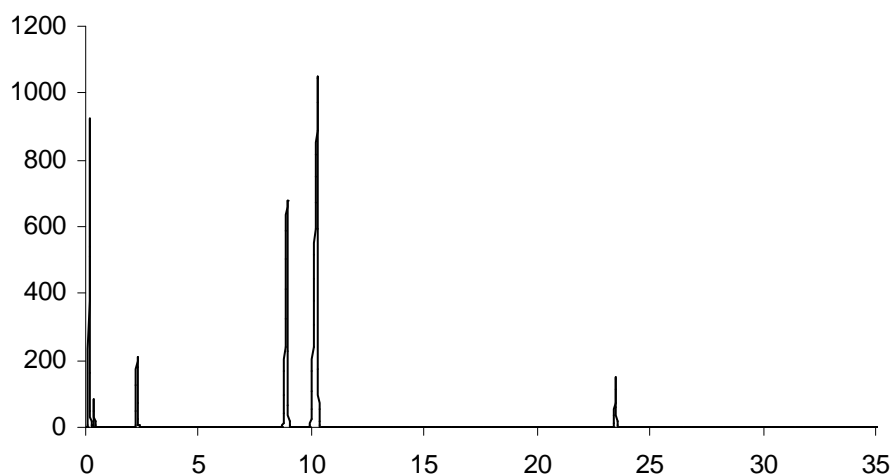
პროცენტული თანაფარდობა დათვლილია პიკის ფართობის საფუძველზე.

### რეაქციის კონტროლი გაზური ქრომატოგრაფიის მეშვეობით

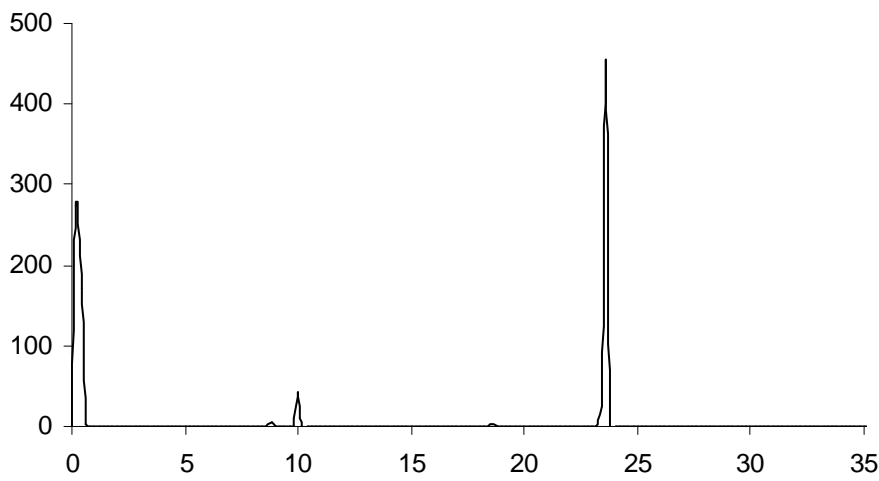
სინჯის მომზადება:

სარეაქციო ნარევიდან უკუმაცივარზე დუღების დასრულების შემდეგ და 20 საათის შემდეგ (რეაქციის დაწყებიდან 24 საათის შემდეგ) პიპეტის საშუალებით იღებენ სინჯს და -15 °C ინახავენ ანალიზის ჩატარებამდე. ინჟექტირებისათვის იყენებენ სინჯის 0.1 მკლ. პიკის ფართობები დარიჩინის მჟავისთვის, ბენზალდეჰიდისა და ტრიფენილფოსფანოქსიდისათვის იყო ერთნაირი ორივე გაზომვისას.

### ნ-ჰექსანის ხსნარიდან დარჩენილი ნაშთის ქრომატოგრამა, 1 (ექსტრაქცია)

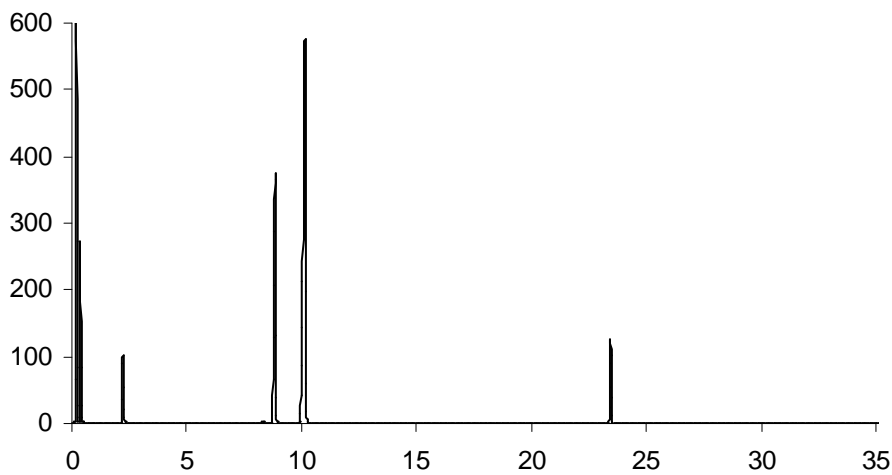


**ნ-ჰეპტანის ხსნარიდან დარჩენილი ნაშთის ქრომატოგრამა, 5 (ექსტრაქცია)**

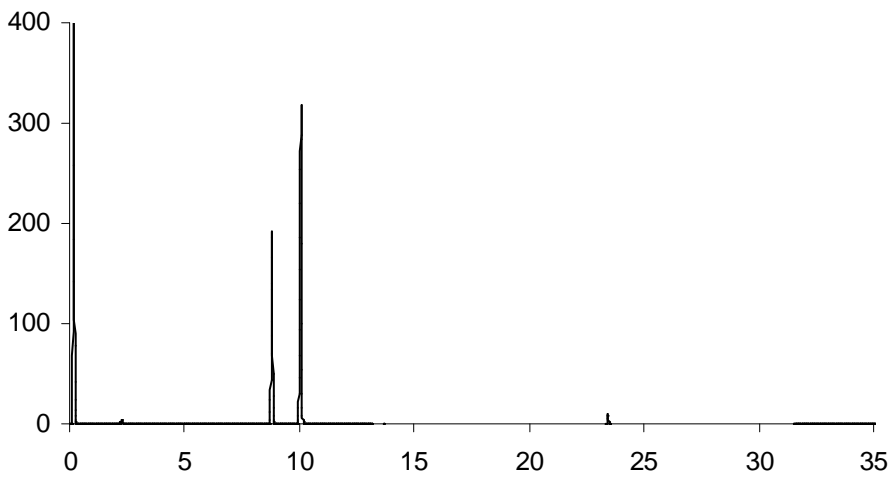


შეკავების დრო (წთ)	ნაერთი	პიკის ფართობი, %	
		1. ხსნარი	5. ხსნარი
2.2	ბენზალდეჰიდი	4.4	0.2
8.9	ცის-დარიჩინის მჟავას მეთილის ეთერი	27.5	1.1
10.2	ტრანს-დარიჩინის მჟავას მეთილის ეთერი	61.9	4.5
23.5	ტრიფენილფოსფან ოქსიდი	5.9	94.2

**ნედლი პროდუქტის ქრომატოგრამა NaHSO<sub>3</sub>-ის ხსნართან შენჯღრევის წინ**

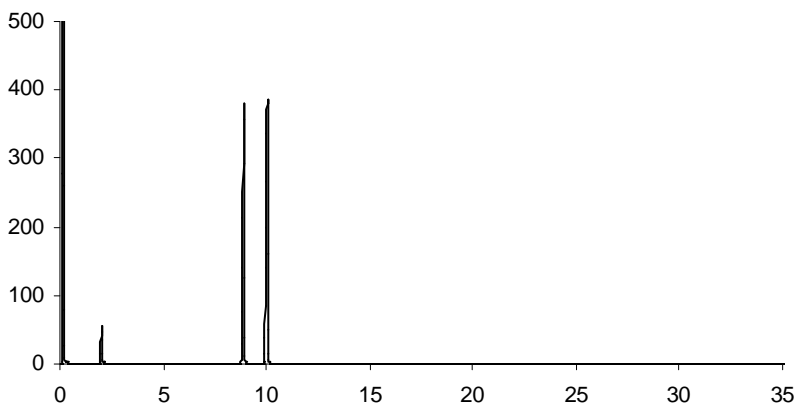


**ნედლი პროდუქტის ქრომატოგრამა NaHSO<sub>3</sub>-ის ხსნართან შენჯღრევის შემდეგ**



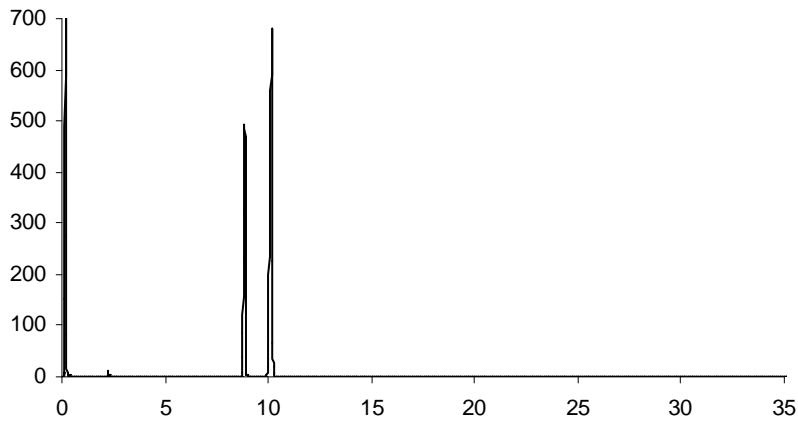
შეკავების დრო (წთ)	ნაერთი	პიკის ფართობი, %	
		შენჯღრევის წინ	შენჯღრევის შემდეგ
2.2	ბენზალდეჰიდი	5.3	0.8
8.9	ცის-დარიჩინის მჟავას მეთილის ეთერი	28.0	33.0
10.2	ტრანს-დარიჩინის მჟავას მეთილის ეთერი	58.8	64.2
23.5	ტრიფენილფოსფან ოქსიდი	7.9	2.0

**დისტილატის ქრომატოგრამა (1. ფრაქცია)**

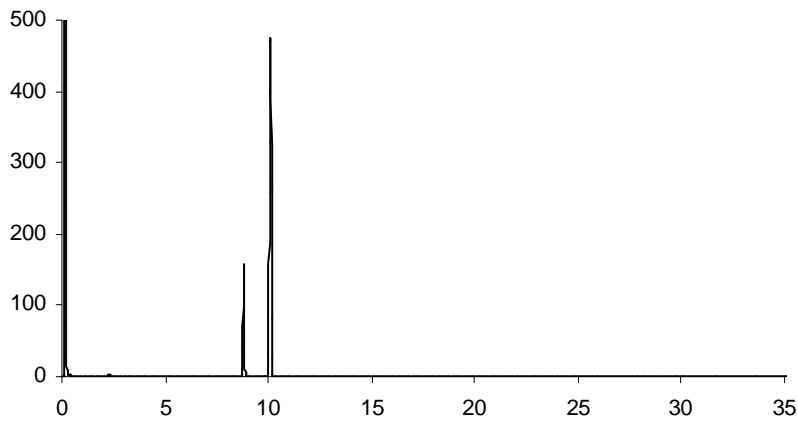




დისტილატის ქრომატოგრამა (2. ფრაქცია)

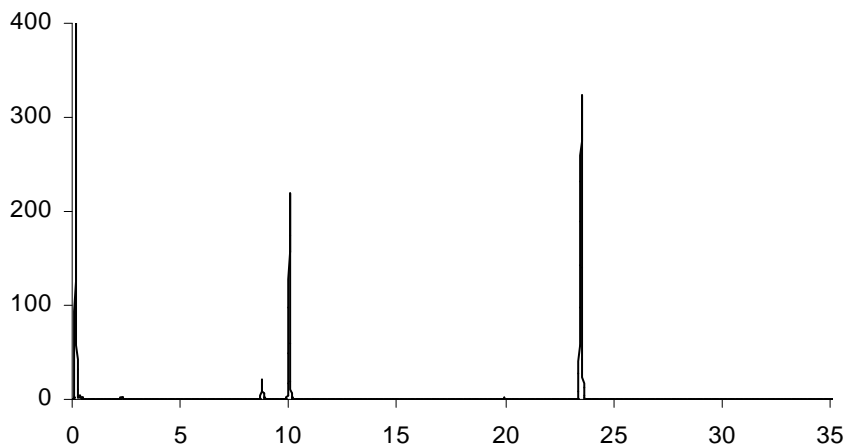


დისტილატის ქრომატოგრამა (3. ფრაქცია)



შეკვების დრო (წთ)	ნაერთი	პიკის ფართობი, %		
		1. ფრაქცია	2. ფრაქცია	3. ფრაქცია
2.2	ბენზალდეჰიდი	4.9	0.5	0.1
8.9	ცის-დარიჩინის მჟავას მეთილის ეთერი	49.7	35.0	19.3
10.2	ტრანს-დარიჩინის მჟავას მეთილის ეთერი	50.3	64.5	80.6

**გამოხდის შემდეგ დარჩენილი ნაშთის ქრომატოგრამა**



შეკვების დრო (წთ)	ნაერთი	პიკის ფართობი, %
2.2	ბენზალდეჰიდი	0.1
8.9	ცის-დარიჩინის მჟავას მეთილის ეთერი	3.1
10.2	ტრანს-დარიჩინის მჟავას მეთილის ეთერი	32.8
23.5	ტრიფენილფოსფანოქსიდი	64.0

**n-ჰექსანით ექსტრაქციის კონტროლი თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეშვეობით**

პირობები:

ადსორბენტი: DC-Aluminiumfolie (Kieselgel 60), F<sub>254</sub>

ელუენტი: ეთილაცეტატი/n-ჰექსანი, 1 : 9

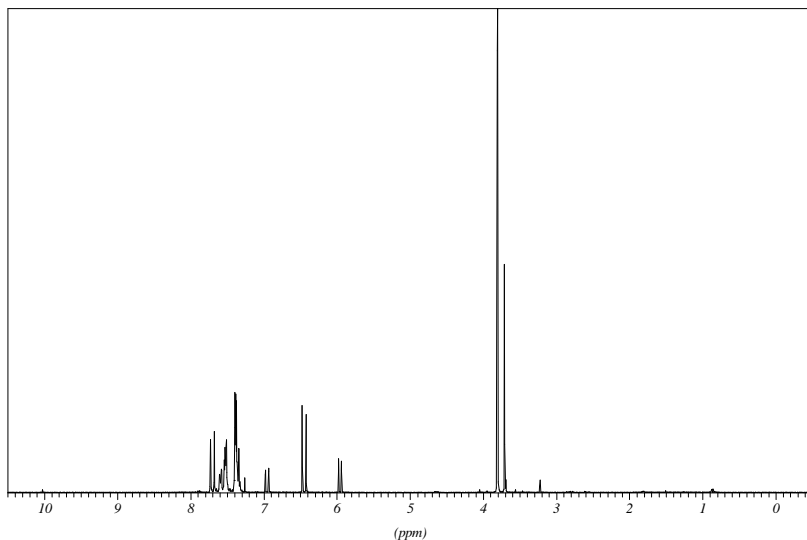
გამამჟღავნებელი: უი-ნათურა

R <sub>f</sub>	ნაერთები
0.44	დარიჩინის მჟავას მეთილის ეთერი
0.44	ბენზალდეჰიდი
0.70	ტრიფენილფოსფანი
0.09	ტრიფენილფოსფანის ოქსიდი

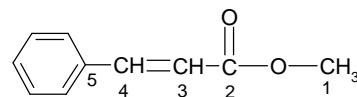
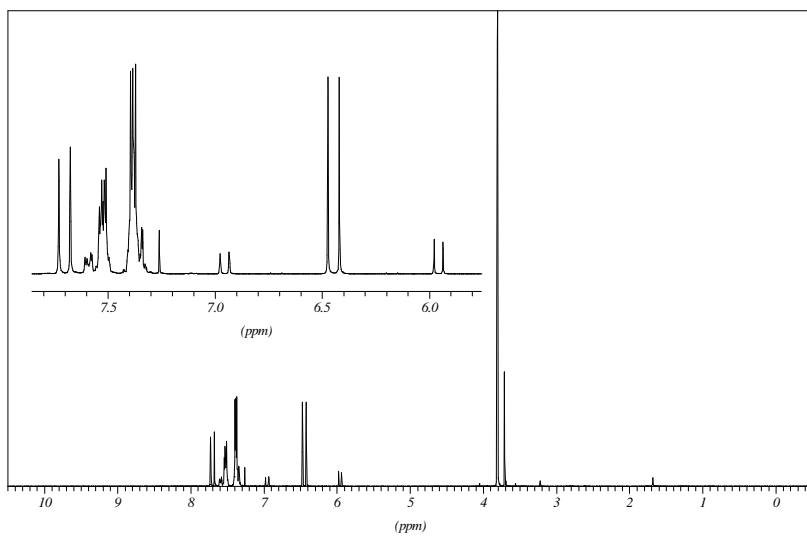
სინჯის მომზადება:

ექსტრაქციის შედეგად შეგროვებული n-ჰექსანის ხსნარში შესაძლებელია სინჯის გახსნა. დარიჩინის მჟავა და ბენზალდეჰიდი შორდებიან ერთმანეთს, ხოლო ტრიფენილფოსფანის ოქსიდი სტარტზევე რჩება.

ნედლი პროდუქტის <sup>1</sup>H ბმრ სპექტრი (300 მჰც, CDCl<sub>3</sub>)



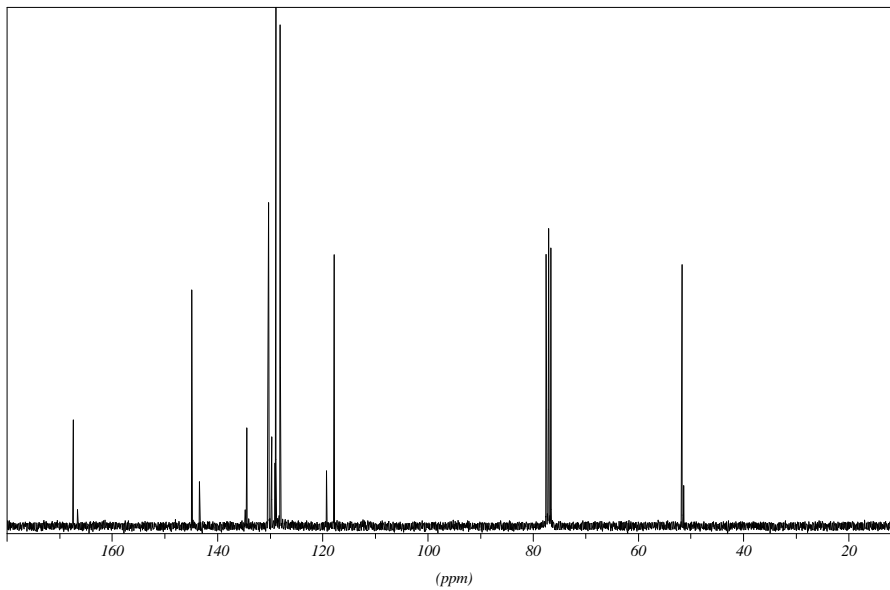
სუფთა პროდუქტის <sup>1</sup>H ბმრ-სპექტრი (გამოხდის 3. ფრაქცია) (300 მჰც, CDCl<sub>3</sub>)



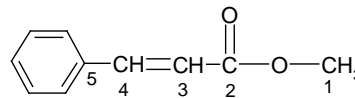
δ (ვმნ)	მულტიპლეტობა	H რაოდენობა	შესაბამისობა
3.71	s	3	1-H (ცის)
3.81	s		1-H (ტრანს)
5.96 (J = 12.6)	d	1	3-H (ცის)
6.45 (J = 16.0)	d		3-H (ტრანს)
6.96 (J = 12.6)	დ	1	4-H (ცის)
7.71 (J = 16.0)	დ		4-H (ტრანს)
7.30-7.60	m	5	არომატული-H
7.26			გამხსნელი

სიგნალების ინტეგრირება იძლევა სიგნალების შემდეგ თანფარდობას ცის : ტრანს 17 : 83.

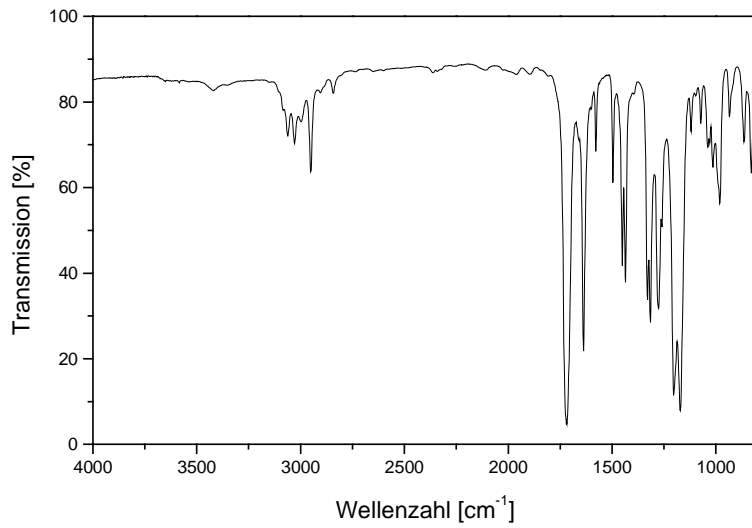
სუფთ პროდუქტის  $^{13}\text{C}$  ბმრ-სპექტრი (გამოხდის 3. ფრაქცია) (300 მჰც,  $\text{CDCl}_3$ )



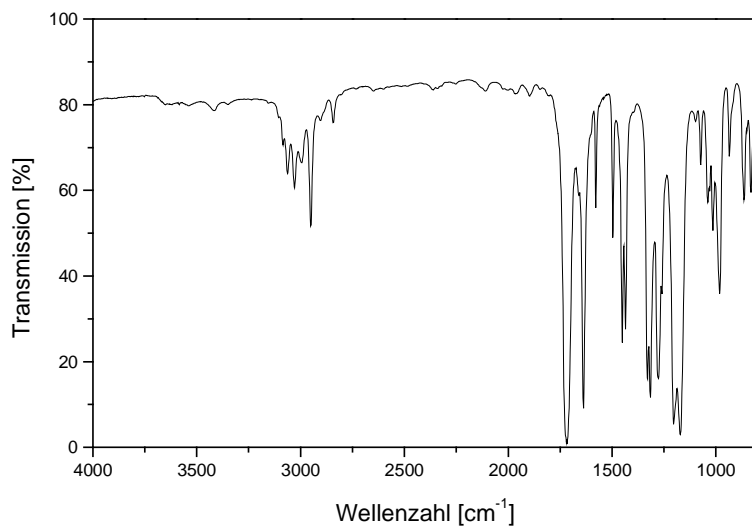
δ (გმნ)	შესაბამისობა (ცის + ტრანს)
51.36 51.69	C-1
117.80 119.28	C-3
128.03 128.07 128.88 129.08 129.71 130.29	C არმატული, გარდა C-5
134.39 134.76	C-5
143.39 144.86	C-4
166.48 167.41	C-2
76.5-77.5	გამხსნელი



### ნედლი პროდუქტის იწ სპექტრი (ფირი)

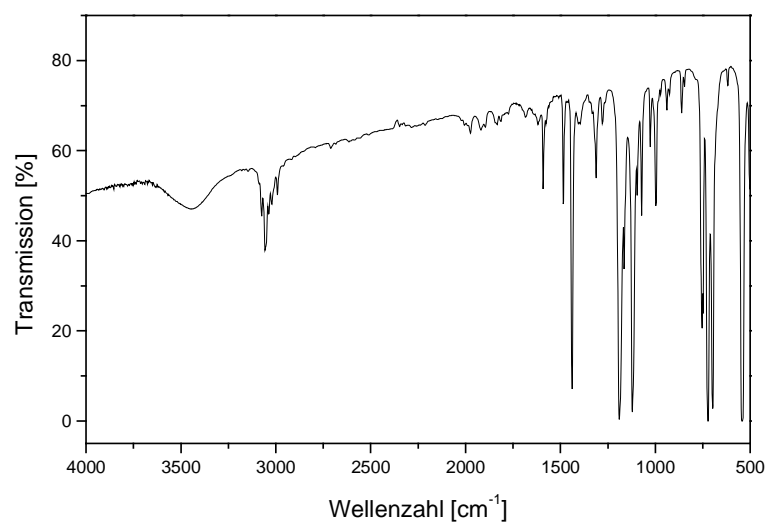


### სუფთა პროდუქტის იწ სპექტრი (ფირი)



სმ <sup>-1</sup>	შესაბამისობა
3050, 3030	C – H – ბმა, არომატ. და ალკანი
2950, 2850	C – H – ბმა, ალკანი
1720	C = O – ბმა, ეთერი
1640	C = C – ბმა, არომატ.
1580, 1495	C = C – ბმა, არომატ.

## ტრიფენილფოსფანოქსიდის იწ სპექტრი (KBr)



$\text{cm}^{-1}$	შესაბამისობა
3055	C – H – ბმა, არომატ.
1585, 1485	C = C – ბმა, არომატ.
1440	P – ფენილი