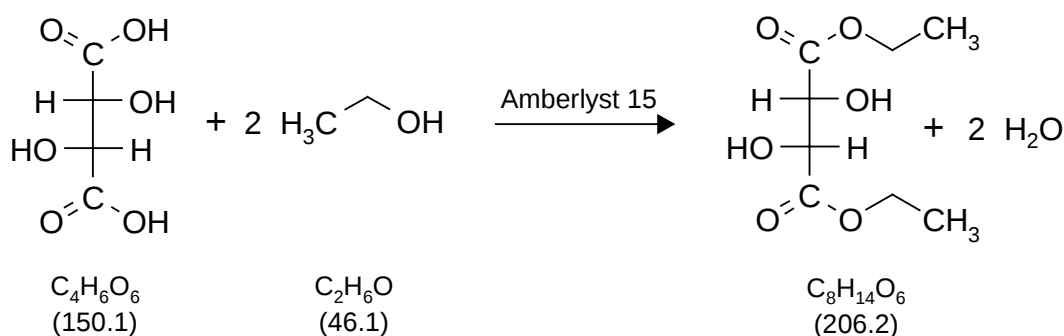


2011 L-(+)-ლვინისმჟავა დიეთილის ეთერის მჟავაკატალიზური სინთეზი L-(+)-ლვინისმჟავასა და ეთანოლის ურთიერთქმედებით



კლასიფიკაცია

რეაქციის ტიპები და ნაერთთა კლასები

კარბომჟავებში კარბონილის ჯგუფის რეაქცია, ეთერიფიკაცია

კარბომჟავა, სპირტი, კარბომჟავას ეთერი, იონთა მიმოცვლა, მჟავა კატალიზატორი

სამუშაოს მეთოდი

უკუმაცივრით დუღება, გაფილტვრა, აორთქლება როტაციულ ამორთქლებელზე, გამოხდა შემცირებულ წნევაზე, მორევა მაგნიტურ სარეველაზე, გაცხელება ზეთის აბაზანაზე, გაცივება ყინულის აბაზანაზე

მეთოდика (განკუთვნილია 100 მმოლი ნივთიერებისათვის)

ხელსაწყო

250 მლ—იანი მრგვალძირა კოლბა, უკუმაცივარი, გამშრობი მილი, მაგნიტური სარეველა გამათბობლით, მაგნიტური ბარბაცა, ელექტრონული ტემპერატურის მარეგულირებელი, როტაციული ამორთქლებელი, მინის ძაბრი (დიდი ზომის), გამოსახდელი აპარატი, ვაკუუმტუმბო, ზეთის აბაზანა, ყინულის აბაზანა

რეაქტივები

L-(+)-ლვინის მჟავა (ლღ. ტ. 170 °C)	15.0 გ (100 მმოლი)
ეთანოლი (დუღ. ტ. 78 °C) (მშრალი)	57.6 გ (73.0 მლ, 1.25 მოლი)
Amberlyst 15 (ძლიერი მჟავა იონგაცვლითი ფისი)	1.0 გ

რეაქციის მსვლელობა

მშრალ, 250 მლ-იან მრგვალძირა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს უკუმაცივარი გამშრობი მილით, ათავსებენ 1.0 გ Amberlyst15, 57.6 გ (73.0 მლ, 1.25 მოლი) მშრალ ეთანოლს და 15.0 გ (100 მმოლი) L-(+)-ლვინისმჟავას. სარეაქციო ნარევს აცხელებენ მუდმივი მორევის პირობებში 48 საათის განმავლობაში. სარეველა უნდა იყოს დაყენებული ისეთ სიჩქარეზე, რომ თავიდან იქნას აცილებული არათანაბარი დუღილი. ძლიერი მორევისას წარმოიშვება იონგაცვლითი ფისის გრანულების დაშლის საშიშროება, რაც თავის მხრივ, გაართულებს გაფილტვრის პროცესს.

დამუშავება

სარეაქციო ნარევს აცივებენ ყინულის აბაზანაზე (გაცივების ბოლოს წყვეტენ მორევას, რათა კარგად დაილექოს იონგაცვლითი ფისი). ნარევს ფილტრავენ დიდ მინის ძაბრზე მრგვალძირა კოლბაში. ეთანოლს აორთქლებენ შეძლებისდაგვარად სრულად (წნევა 20 კპა). მიიღება უფერო ზეთოვანი სითხე.

ნედლი პროდუქტის გამოსავლიანობა: 19.1გ

ნედლი პროდუქტი გადააქვთ 50 მლ-იან მრგვალძირა კოლბაში და 10^{-1} კპა წნევაზე ხდიან ფრაქციულად. პროდუქტი როგორც წესი, იდენება მუდმივ ტემპერატურაზე, ფრაქციები ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან მხოლოდ გარდატეხის მაჩვენებლით. ზეთის აბაზანის ტემპერატურის მომატების (165°C -ზე მეტი) თავიდან ასაცილებლად, საჭიროა საკმაოდ დაბალი წნევა. მაღალ ტემპერატურაზე ადგილი აქვს აქროლადი ნივთიერებების წარმოქმნას.

გამოსავლიანობა: 15.7 გ (76.1 მმოლი, 76%); დულ. ტ. $95-98^{\circ}\text{C}$ ($2 \cdot 10^{-1}$ კპა), უფერო სითხე; სისუფთავე გაზური ქრომატოგრაფიის საფუძველზე 98.4%; $[\alpha]_D^{20} = + 8.1^{\circ}$ (განუზავებელი).

გამოხდის შემდეგ კოლბაში რჩება 3.30 გ ღია ყვითელი ფერის ნაშთი, რომელიც გაცივებისას ხდება მყიფე, ხოლო ცხელ წყალში – იხსნება.

შენიშვნა

მჟავების მოქმედებით ლვინის მჟავას სცილდება წყალი და ნახშირორჟანგი და მიიღება პიროყურძნის მჟავა. ზემოთ აღწერილი ცდის შედეგად არ ხდება დეკარბოქსილირება. თუ უკუმაცივარს მივამაგრებთ გაზის დამჭერს ბარიუმის ჰიდროქსიდით, ვერ შევამჩნივთ ნახშირორჟანგის გამოყოფას.

სარეაქციო ნარჩენების შეგროვება და უტილიზაცია

რეციკლიზაცია

გადადენილ ეთანოლს ხელმეორედ გამოხდიან.

ნარჩენების უტილიზაცია

ნაშთი	უტილიზაცია
ნარჩენი გამოხდის შემდეგ	ხსნიან წყალში, შემდეგ: გამხსნელის ნარევი წყალთან, არაჰალოგენშემცველი
Amberlyst 15	მყარი ნაშთი, არ შეიცავს ვერცხლისწყალს

დრო

უკუმაცივრით დუღების დროის გარეშე 4-5 საათი (იონგაცვლითი ფისის გაფილტვრა შეიძლება დიდხანს გაგრძელდეს.)

შესვენება

ეთანოლის მოშორების შემდეგ

სირთულის ხარისხი

მარტივი

მეთოდის (განკუთვნილია 500 მმოლი ნივთიერებისათვის)**ხელსაწყო**

1 ლ-იანი მრგვალძირა კოლბა, უკუმაცივარი, გამშრობი მილი, მაგნიტური სარეველა გამათბობლით, მაგნიტური ბარბაცა, ელექტრონული ტემპერატურის მარეგულირებელი, როტაციული ამორთქლებელი, მინის ძაბრი (დიდი ზომის), გამოსახდელი აპარატი, ვაკუუმტუმბო, ზეთის აბაზანა, ყინულის აბაზანა

რეაქტივები

L-(+)-ლვინის მჟავა (ლლ. ტ. 170 °C)	75.0 გ (500 მმოლი)
ეთანოლი (დუღ. ტ. 78 °C) (მშრალი)	288 გ (365.0 მლ, 6.25 მოლი)
Amberlyst 15 (ძლიერი მჟავა იონგაცვლითი ფისი)	5.0 გ

რეაქციის მსვლელობა

მშრალ, 1 ლ-იან მრგვალძირა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს უკუმაცივარი გამშრობი მილით, ათავსებენ 5.0 გ Amberlyst15, 288 გ (365 მლ, 6.25 მოლი) მშრალ ეთანოლს და 75.0 გ (500 მმოლი) L-(+)-ლვინის მჟავას. სარეაქციო ნარევს აცხელებენ მუდმივი მორევის პირობებში 48 საათის განმავლობაში. სარეველა უნდა იყოს დაყენებული ისეთ სიჩქარეზე, რომ თავიდან იქნას აცილებული არათანაბარი

დუღილი. ძლიერი მორევისას წარმოიშვება იონგაცვლითი ფისის გრანულების დაშლის საშიშროება, რაც თავის მხრივ გაართულებს გაფილტვრის პროცესს.

დამუშავება

სარეაქციო ნარევს აცივებენ ყინულის აბაზანაზე (გაცივების ბოლოს წყვეტენ მორევას, რათა კარგად დაილექოს იონგაცვლითი ფისი). ნარევს ფილტრავენ დიდ მინის ძაბრზე მრგვალძირა კოლბაში. ეთანოლს შეძლებისდაგვარად სრულად (წნევა 20 კპა) აორთქლებენ. მიიღება უფერო ზეთოვანი სითხე.

ნედლი პროდუქტის გამოსავლიანობა: 95.5გ

ნედლი პროდუქტი გადააქვთ 250 მლ-იან მრგვალძირა კოლბაში და 10^{-1} კპა წნევაზე ხდიან ფრაქციულად. პროდუქტი როგორც წესი იდენება მუდმივ ტემპერატურაზე, ფრაქციები ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან მხოლოდ გარდატეხის მაჩვენებლით. ზეთის აბაზანის ტემპერატურის მომატების (165°C -ზე მეტი) თავიდან ასაცილებლად, საკმაოდ დაბალი წნევაა საჭირო. მაღალ ტემპერატურაზე ადგილი აქვს აქროლადი ნივთიერებების წარმოქმნას.

გამოსავლიანობა: 78.5 გ (381 მმოლი, 76%); დუღ. ტ. $95-98^{\circ}\text{C}$ ($2 \cdot 10^{-1}$ კპა), უფერო სითხე; სისუფთავე გაზური ქრომატოგრაფიის საფუძველზე 98.4%; $[\alpha]_D^{20} = + 8.1^{\circ}$ (განუზავებელი).

გამოხდის შემდეგ კოლბაში რჩება 16.5 გ ღია ყვითელი ფერის ნაშთი, რომელიც გაცივებისას ხდება მყიფე, ხოლო ცხელ წყალში – იხსნება.

შენიშვნა

მჟავების მოქმედებით ღვინის მჟავას სცილდება წყალი და ნახშირორჟანგი და მიიღება პიროყურძნის მჟავა. ზემოთ აღწერილი ცდის შედეგად არ ხდება დეკარბოქსილირება. თუ უკუმაცივარს მივამაგრებთ გაზის დამჭერს ბარიუმის ჰიდროქსიდით, ვერ შევამჩნევთ ნახშირორჟანგის გამოყოფას.

სარეაქციო ნარჩენების შეგროვება და უტილიზაცია

რეციკლიზაცია

გადადენილ ეთანოლს ხელმეორედ გამოხდიან.

ნარჩენების უტილიზაცია

ნაშთი	უტილიზაცია
ნარჩენი გამოხდის შემდეგ	ხსნიან წყალში, შემდეგ: გამხსნელის ნარევი წყალთან, არაჰალოგენშემცველი
Amberlyst 15	მყარი ნაშთი, არ შეიცავს ვერცხლისწყალს

დრო

უკუმაცივრით დუღების დროის გარეშე 4-5 საათი (იონგაცვლითი ფისის გაფილტვრა შეიძლება დიდხანს გაგრძელდეს.)

შესვენება

ეთანოლის მოშორების შემდეგ

სირთულის ხარისხი

მარტივი

მეთოდის (განკუთვნილია 20 მმოლი ნივთიერებისათვის)**ხელსაწყო**

50 მლ–იანი მრგვალძირა კოლბა, უკუმაცივარი, გამშრობი მილი, მაგნიტური სარეველა გამათბობლით, მაგნიტური ბარბაცა, ელექტრონული ტემპერატურის მარეგულირებელი, როტაციული ამორთქლებელი, მინის ძაბრი (დიდი ზომის), გამოსახდელი აპარატი, ვაკუუმტუმბო, ზეთის აბაზანა, ყინულის აბაზანა.

რეაქტივები

L-(+)-ღვინის მჟავა (ლლ. ტ. 170 °C)	3.0 გ (20 მმოლი)
ეთანოლი (დუღ. ტ. 78 °C) (მშრალი)	11.5 გ (14.6 მლ, 0.25 მოლი)
Amberlyst 15 (ძლიერი მჟავა იონგაცვლითი ფისი)	0.2 გ

რეაქციის მსვლელობა

მშრალ, 50 მლ–იან მრგვალძირა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს უკუმაცივარი გამშრობი მილით, ათავსებენ 0.2 გ Amberlyst15, 11.5 გ (14.6 მლ, 0.250 მოლი) მშრალ ეთანოლს და 3.0 გ (20 მმოლი) L-(+)-ღვინის მჟავას. სარეაქციო ნარევს აცხელებენ მუდმივი მორევის პირობებში 48 საათის განმავლობაში. სარეველა უნდა იყოს დაყენებული ისეთ სიჩქარეზე, რომ თავიდან იქნას აცილებული არათანაბარი დუღილი. ძლიერი მორევისას წარმოიშობა იონგაცვლითი ფისის გრანულების დაშლის საშიშროება, რაც თავის მხრივ გაართულებს გაფილტვრის პროცესს.

დამუშავება

სარეაქციო ნარევს აცივებენ ყინულის აბაზანაზე (გაცივების ბოლოს წყვეტენ მორევას, რათა კარგად დაილექოს იონგაცვლითი ფისი). ნარევს ფილტრავენ დიდ მინის ძაბრზე მრგვალძირა კოლბაში. ეთანოლს შეძლებისდაგვარად სრულად (წნევა 20 კპა) აორთქლებენ. მიიღება უფერო ზეთოვანი სითხე.

ნედლი პროდუქტის გამოსავლიანობა: 3.82 გ

ნედლი პროდუქტი გადააქვთ 10 მლ–იან მრგვალძირა კოლბაში და 10^{-1} კპა წნევაზე ხდიან ფრაქციულად. პროდუქტი როგორც წესი, იდენება მუდმივ

ტემპერატურაზე, ფრაქციები ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან მხოლოდ გარდატეხის მაჩვენებლით. ზეთის აბაზანის ტემპერატურის მომატების (165 °C–ზე მეტი) თავიდან ასაცილებლად, საჭიროა საკმაოდ დაბალი წნევა. მაღალ ტემპერატურაზე ადგილი აქვს აქროლადი ნივთიერებების წარმოქმნას.

გამოსავლიანობა: 2.85გ (13.8 მმოლი, 69%); დუღ. ტ. 95-98 °C ($2 \cdot 10^{-1}$ კპა), უფერო სითხე; სისუფთავე გაზური ქრომატოგრაფიის საფუძველზე 98.4%; $[\alpha]_D^{20} = + 8.1^\circ$ (განუზავებელი).

გამოხდის შემდეგ კოლბაში რჩება 0.920 გ ღია ყვითელი ფერის ნაშთი, რომელიც გაცივებისას ხდება მინისებური, ხოლო ცხელ წყალში – იხსნება.

შენიშვნა

მჟავების მოქმედებით ღვინის მჟავას სცილდება წყალი და ნახშირორჟანგი და მიიღება პიროყურძნის მჟავა. ზემოთ აღწერილი ცდის შედეგად არ ხდება დეკარბოქსილირება. თუ უკუმაცივარს მივამაგრებთ გაზის დამჭერს ბარიუმის ჰიდროქსიდით, ვერ შევამჩნივთ ნახშირორჟანგის გამოყოფას.

სარეაქციო ნარჩენების შეგროვება და უტილიზაცია

რეციკლიზაცია

გადადენილ ეთანოლს ხელმეორედ გამოხდიან.

ნარჩენების უტილიზაცია

ნაშთი	უტილიზაცია
ნარჩენი გამოხდის შემდეგ	ხსნიან წყალში, შემდეგ: გამხსნელის ნარევი წყალთან, არაჰალოგენშემცველი
Amberlyst 15	მყარი ნაშთი, არ შეიცავს ვერცხლისწყალს

დრო

უკუმაცივრით დუღების დროის გარეშე 3 საათი

შესვენება

ეთანოლის მოშორების შემდეგ

სირთლის ხარისხი

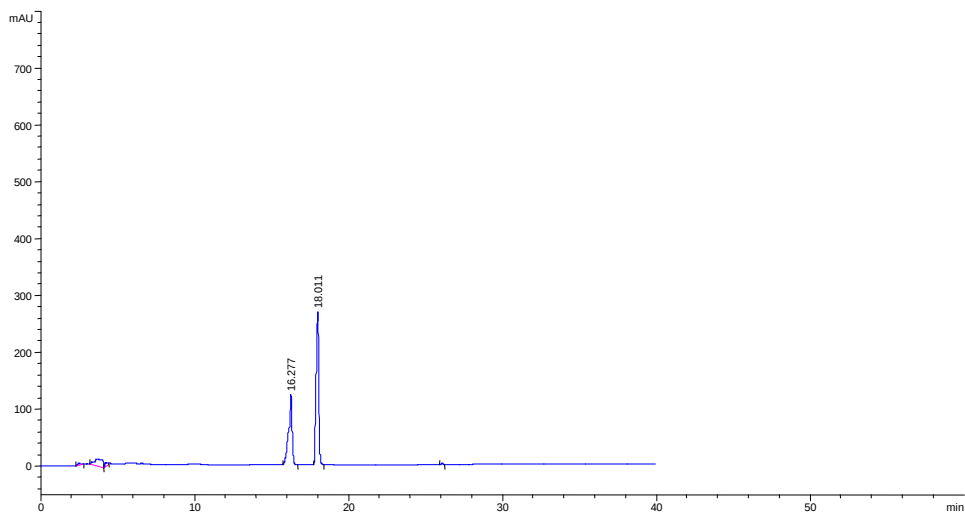
მარტივი

ანალიზი

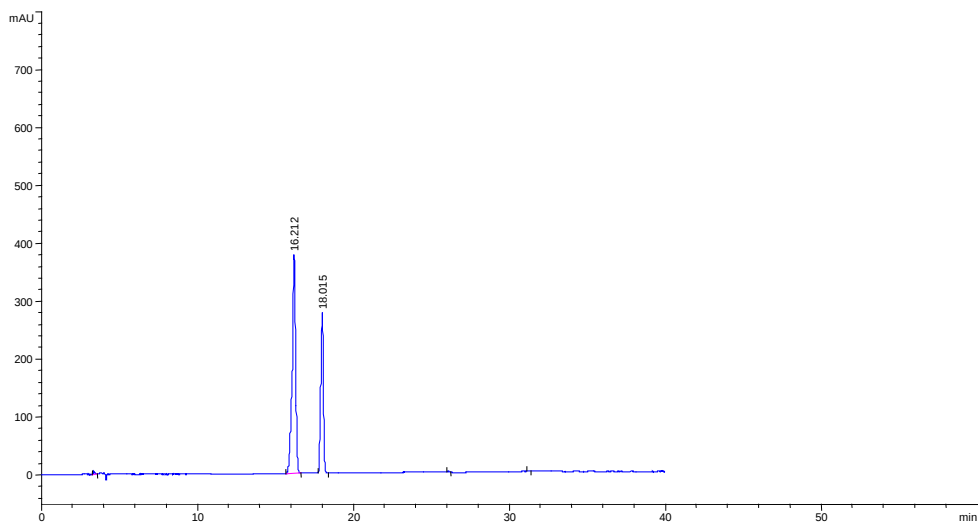
რეაქციის კონტროლი სითხური ქრომატოგრაფიის საფუძველზე

სითხურ ქრომატოგრაფზე ღვინის მჟავას განსაზღვრა ღვინის მჟავა დიეთილის ეთერის თანაობისას შეუძლებელია. ამიტომ ღვინის მჟავა დიეთილის ეთერის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის სტანდარტად იყენებენ აცეტანილიდს (ნიშნული).
სინჯის მომზადება და პირობები იხილეთ შემდეგ გვერდზე

რეაქციის მსვლელობის ქრომატოგრამა 6 საათის შემდეგ



რეაქციის მსვლელობის ქრომატოგრამა 96 საათის შემდეგ



შეკავების დრო (წთ)	ნაერთი
16.2	ღვინის მჟავას დიეთილის ეთერი
18.0	აცეტანილიდი (სტანდარტი)

ნიმუშის მომზადება 100 მმოლი ნივთიერებისათვის:

ერთეულიანი 250 მლ-იანი კოლბის ნაცვლად სარეაქციოდ იყენებენ ორ- ან სამეელა კოლბას, იმიტომ რომ ნიმუშის აღება იყოს უფრო მოსახერხებელი. ყოველი ნიმუშის აღების წინ საჭიროა კოლბას მოვამოროთ ზეთის აბაზანა. როდესაც ნარევი შეწყვეტს დუღილს, საჭიროა მორევის შეწყვეტა და დაცდა იქამდე, სანამ იონგაცვლითი ფისი მთლიანად არ დაილექება. პიპეტით იღებენ 5 მლ სინჯს და გადააქვთ სპეციალურ ჭურჭელში, რომელსაც მაშინვე ხურავენ და აცივებენ ყინულის აბაზანაზე. ანალიზის ჩატარებამდე ინახავენ საყინულეში.

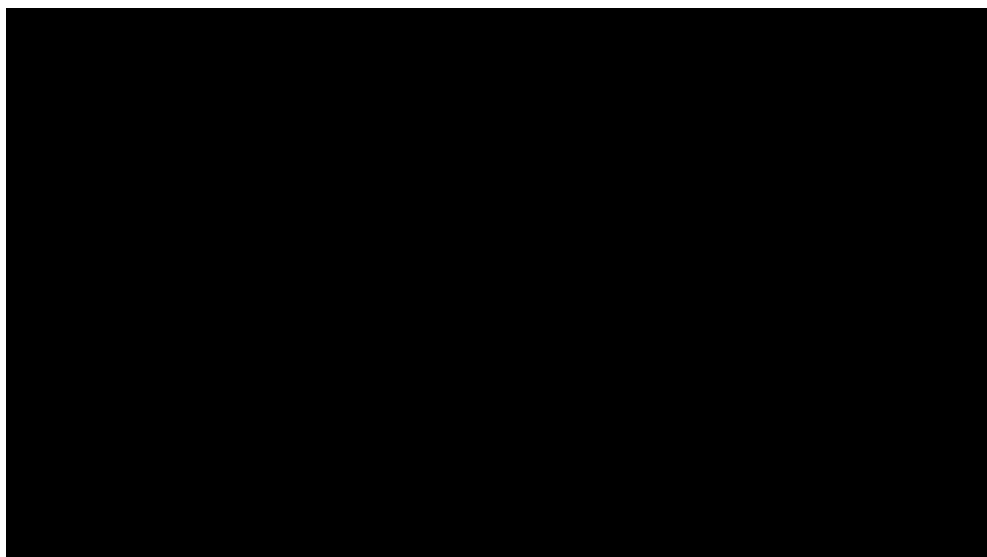
სტანდარტული ხსნარის დასამზადებლად 1.11 მგ აცეტანილიდს ხსნიან 10 მლ მშრალ ეთანოლში.

ანალიზამდე რამდენიმე ხნით ადრე სინჯს ანზავებენ ეთანოლით, 1 : 20 და ამზადებენ 1 მლ სინჯს და 1 მლ სტანდარტულ ხსნარების ნარევს. საანალიზოდ იყენებენ ამ ნარევის 1 მკლ.

თვისებები:

სვეტი:	Phenomenex Luna C18; გრანულების ზომა 3 მკმ, სიგრძე 150 მმ, შიგა დიამეტრი 4.6 მმ		
ტემპერატურა:	25 °C		
ინჟექტირების მოცულობა:	15 მკლ		
გრადიენტი:	0 წთ	3% MeOH + 97% H ₂ O	(MeOH ანუ CH ₃ OH)
	30 წთ	98% MeOH + 2% H ₂ O	
	40 წთ	98% MeOH + 2% H ₂ O	
ნაკადი:	0.6 მლ/წთ		
ტალღის სიგრძე:	220 ნმ		

ღვინის მჟავა დიეთილის ეთერის კონცენტრაციის ცვლილების დამოკიდებულება



120

?? ? [??]

რეაქციის დროზე (სითხური ქრომატოგრაფიის მონაცემების საფუძველზე)

რეაქციის კონტროლი, პროდუქტის პრეპარატული გამოყოფის გზით, რეაქციის მიმდინარეობის სხვადასხვა მომენტებში

რეაქციის დრო (სთ)	რაოდენობა (მმოლი)	გამოსავლიანობა გამოყოფის შემდეგ (%)
3	100	4
24	500	55
48	500	76
48	100	76
72	100	73

ღვინის მჟავა დიეთილის ეთერის შემცველობის განსაზღვრა ნედლ პროდუქტში
სითხური ქრომატოგრაფიის საფუძველზე

(დამუშავებულია 48 საათის შემდეგ)

ნედლ პროდუქტში ღვინის მჟავა დიეთილის ეთერის შემცველობა განსაზღვრულია
რაოდენობრივად. სტანდარტად გამოყენებულია აცეტანილიდი.

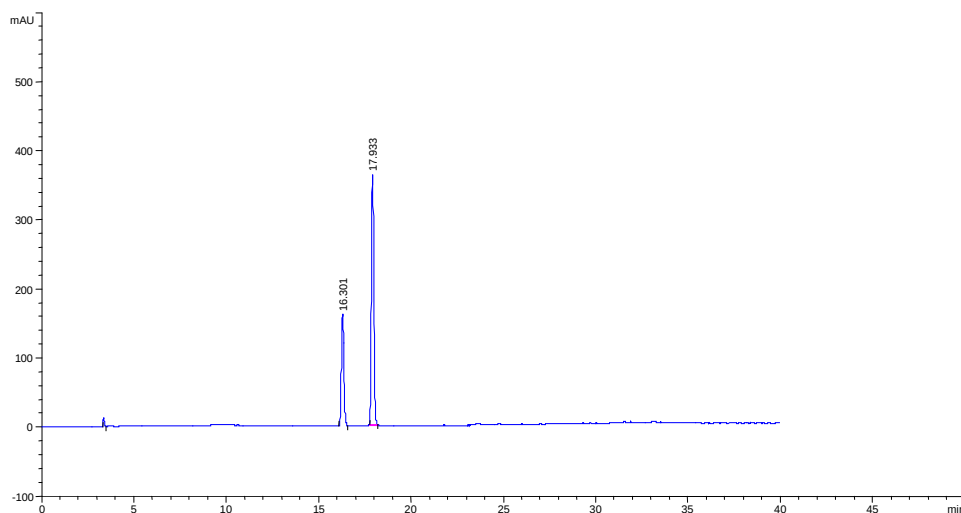
სინჯის მომზადება:

სტანდარტული ხსნარის დასამზადებლად 1 მგ აცეტანილიდს ხსნიან 10 მლ მეთანოლში.

ნედლი პროდუქტს ხსნიან მეთანოლში: 2 მგ პროდუქტს ხსნიან 1 მლ მეთანოლში.

ურევნ ერთმანეთს ამ ორი ხსნარის თითო მილილიტრს. სინჯისთვის იყენებენ ნარევის 15 მკლ.

გამოყოფილი ნედლი პროდუქტის ქრომატოგრამა



შეკავების დრო (წთ)	ნაერთი
16.3	ღვინის მჟავას დიეთილის ეთერი
17.9	აცეტანილიდი (სტანდარტი)

სხვადასხვა სინჯების რაოდენობრივი შედეგები:

ნედლ პროდუქტში მიზნობრივი პროდუქტის შემცველობა დაახლოებით 75%-ია. (+/- 7% სიზუსტით).

გაზური ქრომატოგრაფია

ნიმუშის მომზადება: 11.4 მგ ნაერთს ხსნიან 0.5 მლ დიქლორმეთანში. ერთი სინჯის მოცულობა: 0.2 მკლ.

პირობები:

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

ინჟექტირება: ტემპერატურა 250 °C; გავრცობითი ინჟექტირება; ინჟექტირების მოცულობა 0.2 მკლ

აირმატარებელი: He, წნევა 90 კპა

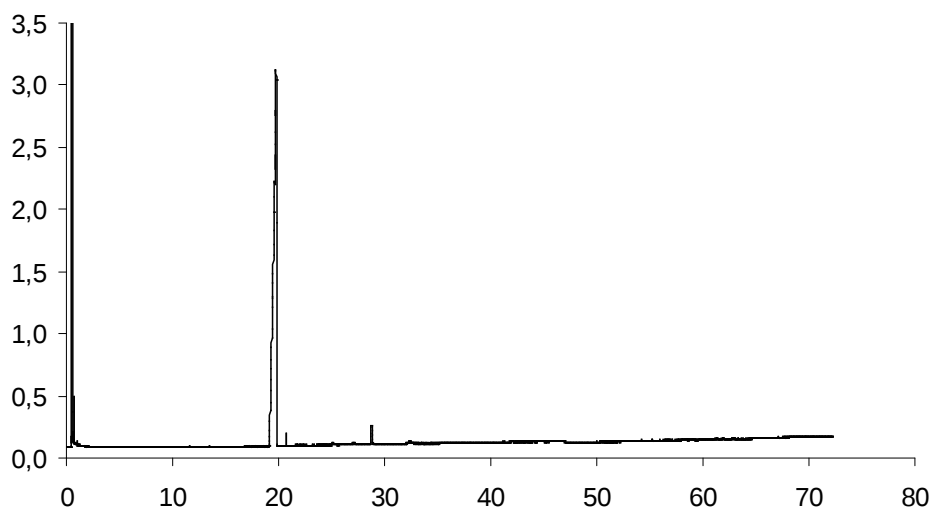
ღუმელი: საწყისი ტემპერატურა 30 °C (4 წთ), 20 °C/წთ 240 °C (7 წთ)

დეტექტორი: FID, 230 °C, H₂ 30.8 მლ/წთ; აირი ბალონიდან 361 მლ/წთ დამხმარე აირი N₂, ნაკადი 14.9 მლ/წთ (59 კპა)

ინტეგრირება: Integrator 4290 (Thermo Separation Products)

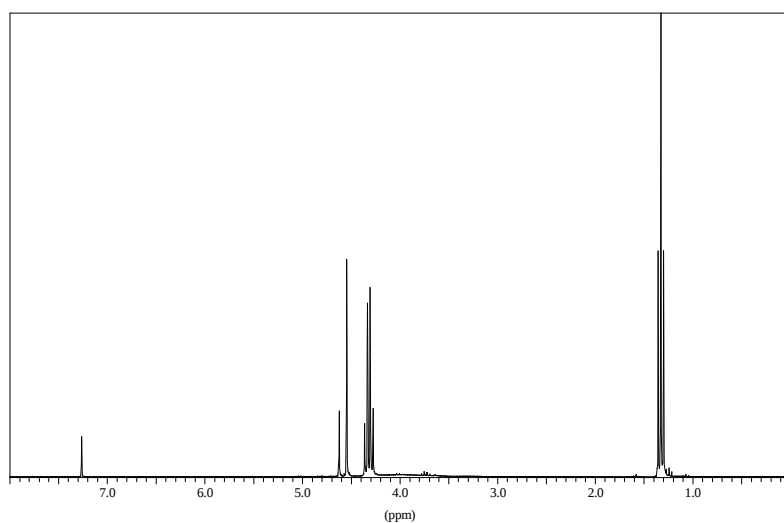
პროცენტულ კონცენტრაციას ითვლინ პიკების ფართობის საფუძველზე.

სუფთა პროდუქტი



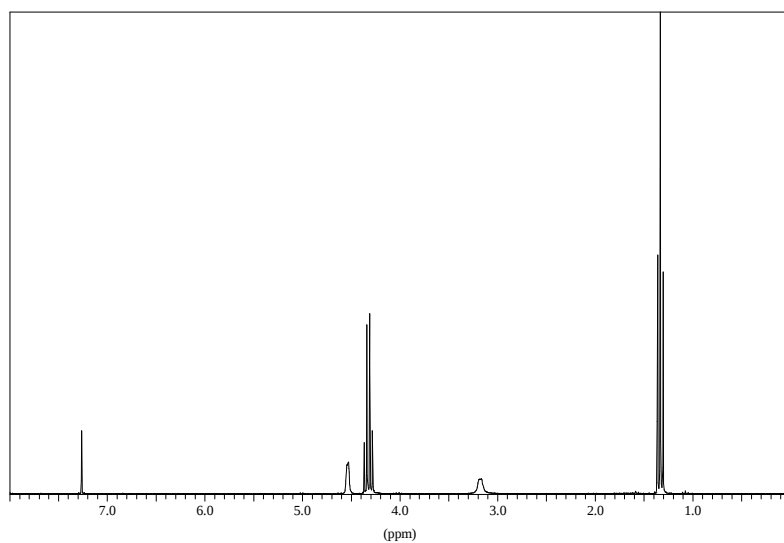
შეკავების დრო (წთ)	ნაერთი	პიკის ფართობი, %
19.8	ღვინის მჟავას დიეთილის ეთერი	98.4
28.8	არაიდენტიფიცირებული	1.6

ნედლი პროდუქტის ^1H ბმრ სპექტრი (250 მჰც, CDCl_3)



δ (ვმნ)	მულტიპლეტობა	H რაოდენობა	შესაბამისობა
1.33	t	6	CH_3
4.32	q	4	CH_2
4.54	s	2	$\text{CH} - \text{OH}$
4.62	s		OH
7.26			გამხსნელი

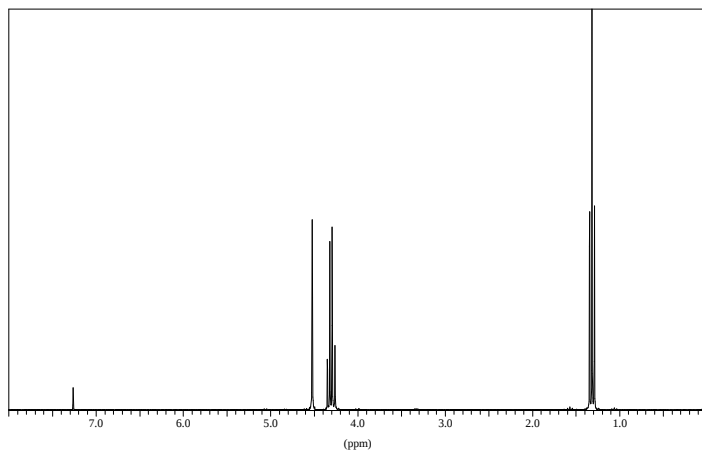
სუფთა პროდუქტის ^1H ბმრ სპექტრი (250 მჰც, CDCl_3)



δ (ვმნ)	მულტიპლეტობა	H რაოდენობა	შესაბამისობა
1.33	t	6	CH_3
3.18	m	2	OH

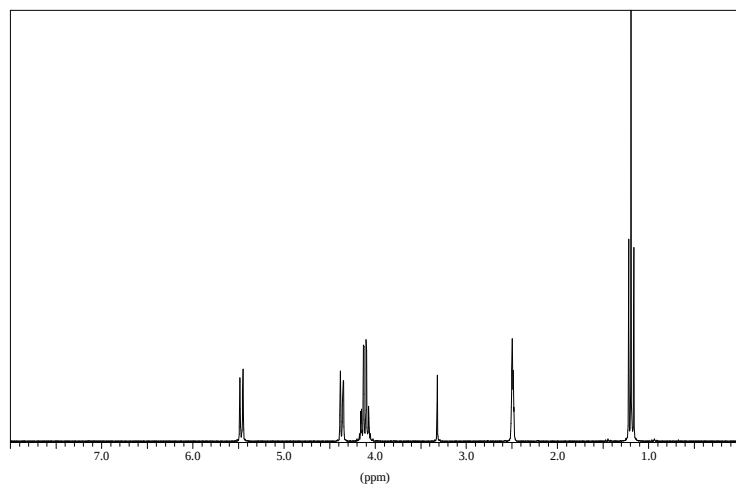
4.32	q	4	CH ₂
4.54	s	2	CH – OH
7.26			გამხსნელი

სუფთა პროდუქტის ¹H ბმრ სპექტრი (250 მჰც, CDCl₃) (D₂O შენჯღრევის შემდეგ)



δ (გმნ)	მულტიპლეტობა	H რაოდენობა	შესაბამისობა
1.33	t	6	CH ₃
4.32	q	4	CH ₂
4.54	s	2	CH – OH
7.26			გამხსნელი

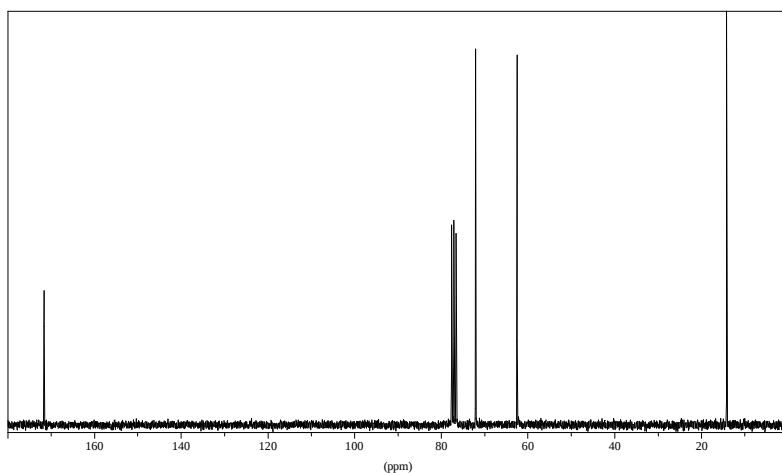
სუფთა პროდუქტის ¹H ბმრ სპექტრი (250 მჰც, DMSO-D₆)



δ (გმნ)	მულტიპლეტობა	H რაოდენობა	შესაბამისობა
1.19	t	6	CH ₃
2.49	m		DMSO
3.32	s		H ₂ O
4.31	q	4	CH ₂

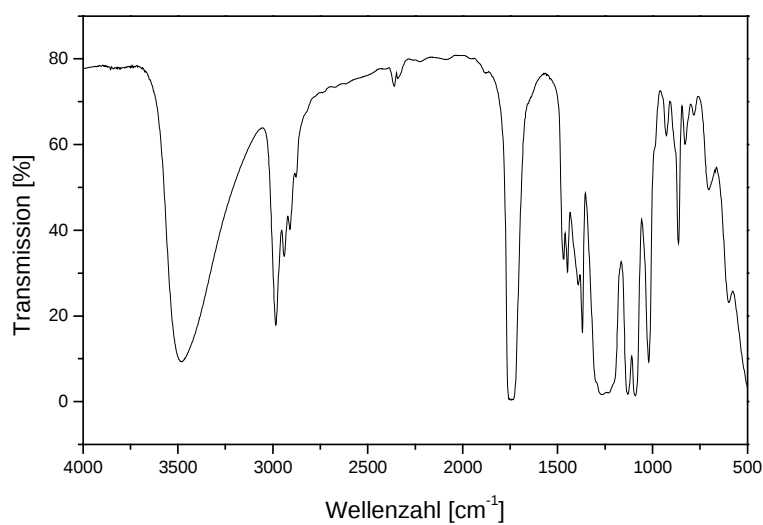
4.37	d	2	CH – OH
5.47	d	2	CH – OH

სუფთა პროდუქტის ^{13}C ზმრ სპექტრი (250 მჰც, DMSO- D_6)



δ (ვმნ)	შესაბამისობა
14.14	CH_3
62.48	CH_2
72.05	CH – OH
171.59	CO – O
76.5-77.5	გამხსნელი

სუფთა პროდუქტის იწ სპექტრი (ფირი)



cm^{-1}	შესაბამისობა
3500	O – H – ზმა

2985, 2940, 2910,	C – H – ზმა, ალკანი
1745	C = O – ზმა

ნედლი პროდუქტის იწ სპექტრი არ განსხვავდება სუფთა პროდუქტის სპექტრისაგან.