

Vändra Gümnaasium

Martin Viik, Rauno Kimmel

11. klass

Etüületanaadi sünteesimine mikrosünteesi teel

Uurimistöo

Juhendaja: Tiina Tõnismann

Vändra
2014

Sisukord

Sissejuhatus	3
1. Ohutusnõuded.....	4
1.1 Tuleohutus.....	4
1.2 Ohtlikud kemikaalid.....	4
1.3 Elektriõhutus	5
1.4 Lihtsad esmaabivõtted.....	5
1.5 Ohutus keemialaboris	6
2. Etüületanaadi mikrosüntees.....	7
2.1 Mis on mikrosüntees?.....	7
2.2 Estrite saamise teoreetiline taust	7
2.3 Sünteesil kasutatavate lähteainete ja sünteesitud aine omadused kirjanduse andmetel.....	8
2.3.1 Väävelhape (H_2SO_4).....	8
2.3.2 Etaanhape (CH_3COOH).....	8
2.3.3 Etanool (CH_3CH_2OH).....	9
2.3.4 Etüületanaat ($CH_3COOCH_2CH_3$).....	9
2.4 Katsevahendid ja ained.....	10
2.5 Töö käik.....	11
Kokkuvõte	12
Resume	13
Kasutatud kirjandus.....	14
Lisad	15
Lisa 1. Ainete kolbi asetamine	15
Lisa 2. Etüületanaadi süntees	16
Lisa 3. Etüületanaadi kogumine Hickmani kolvist.....	17
Lisa 4. Etüületanaadi asetamine plastkaanega purgikesse.....	18

Sissejuhatus

Käesoleva töö eesmärgiks on uurida mikrosünteesi võimalusi, eeliseid ja puuduseid etüületanaadi sünteesi näitel, võrreldes traditsioonilises keemias kasutatavate sünteesimeetoditega. Mikrosünteesis kasutatakse 30-40 korda väiksemaid ainekoguseid kui klassikalises sünteesis. Antud töös kirjeldatakse mikrosünteesiks vajalikku varastust ning töövahendeid. Etüületanaadi saamiseks kasutati Hickmani kolonni ja süntees põhines destillatsioonimeetodil. Lisaks esitatakse etüületanaadi sünteesi kirjeldus ja tutvustatakse toimuvate reaktsioonide teoreetilist tausta. Põhjalikumalt uuriti lähteainete ja saaduste omadusi, saamist ja kasutamist igapäevaelus. Uurimistöös pööratakse suuremat tähelepanu ka ohutusnõuetele, kuna paljud orgaanilises keemias kasutatavatest ainetest on tuleohtlikud, nende aurud on plahvatusohtlikud, ärritavad või mürgised.

1. Ohutusnõuded

Katse on vaja läbi viia laboratooriumis või keemia klassis, kuna seal on olemas kõik vajalikud ained ja töövahendid. Lisaks on seal ka praktilist tööd teostada kõige ohutum. Õnnetuste ärahoidmiseks on vaja teada ja järgida ohutusnõudeid ning laboris töötamise korda. Enne töö alustamist tuleb tutvuda kasutatavate kemikaalide riski- ja ohutusnõutega.

1.1 Tuleohutus

Kergsüttivate ja põlevate vedelike lahtisel kasutamisel võib tekkida tulekahju ja plahvatusoht. Süttivaid vedelikke ei tohi käsitseda kuumade esemete ja lahtise tule läheduses. Süttivate gaaside kohta kehtivad samad nõuded. Gaasiballoone peab hoidma ainult püstiasendis, ventiil ülaosas, ainult tühje balloone võib säilitada külili. Gaasiballoone ei tohi paigutada trepikodadesse, vahekäikudesse või evakuatsiooniteedele. Vähimagi gaasilõhna korral tuleb hoiduda elektriseadmete (lülitite) kasutamisest ja mitte tõmmata tikku. Kohe tuleb kindlaks teha pihkumise koht, see sulgeda ja ruumid hoolikalt tuulutada. Tuleb arvestada, et vedelgaasiaurud, nagu süttivate vedelike aurudki, on õhust raskemad (Laasik, 2005: 5).

1.2 Ohtlikud kemikaalid

Kemikaali märgistusel peavad olema järgmised andmed:

- 1) aine või valmistise nimetus;
- 2) EÜ number (EC No), kui aine on EINECSi (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances – Euroopa kommertsiaalsete keemiliste ainete loetelu) loetelus;
- 3) valmistises sisalduvate ohtlike koostisosade nimetused;
- 4) kemikaali ohusümbol ja ohu sõnaline selgitus;
- 5) kemikaali riskilaused
- 6) kemikaali ohutuslaused
- 7) kemikaali turustamise eest vastutava isiku identifitseerimiseks tema nimi või ärinimi ja asukoha aadress või registrijärgne asukoht, telefoninumber, võimaluse korral e-posti aadress;
- 8) sõnad "EÜ märgistus" (EC label) ainete puhul, mis on ohtlike ainete loetelus;

9) kemikaali nimikogus, väljendatuna SI-süsteemi massi- või mahuühikutes, jaemüügis turustatavate kemikaalide korral (Laasik, 2005: 14).

Reaktsioonijääkidest võib prügikasti visata mitteohtlikud lahustumatud jäägid. Näiteks alumiiniumoksiid, liiv või naatriumsulfaat. Kui tegemist on aga mitteohtlike lahustuvate jääkidega, siis tuleb käituda teisiti. Mõned orgaanilised tahked ained, mis vees lahustuvad, tuleb vees lahustada ja seejärel valada kraanikaussi. Sama võib teha ka väheohtlike vedelikega. Ained, mida tohib valada valamusse, tuleb alla loputada rohke veega. Ohtlikud jäätmel, mis ei lagune looduses, tuleb asetada kindlatesse anumatesse. Neid on võimalik kasutada ka tulevikus tehtavates katsetes (Laasik, 2005: 29).

1.3 Elektriõhutus

Elektriseadmete kasutamisel tuleb arvestada elektriseadmete ehitust, kaitseviisi, seisukorda ja ümbritsevaid olusid, näiteks, kas ruum on kuiv või märg, kas inimesel on kontakt maaga või volujuhtivate pindadega; ohuteadlikkust (Laasik, 2005: 29).

Elektrilöögist põhjustatud kahjustused sõltuvad elektrilöögi tugevusest. Elektrilöögi tagajärjel tekivad lihasvalud, kehale võivad tekkida põletused, tavaliselt kaotab inimene ka teadvuse. Tugev elektrilöök põhjustab südame seiskumise ja/või hingamise lakkamise.

Rikkis elektriseadmeid ei tohi kasutada. Elektriseadmeid tohivad parandada litsentseeritud (pädevustunnistust või elektritööde luba omavad) ettevõtted ja firmad (Laasik, 2005: 30).

1.4 Lihtsad esmaabivõtted

Juhised kemikaaliõnnetuse puhul (Laasik, 2005: 31-32):

- 1) Kaitse ennast, ära muutu järgmiseks ohvriks
- 2) Anna esmaabi
 - a) peata õnnetus, s.t eralda kannatanu kemikaalidest
 - b) anna elutähtsat esmaabi (sekundid loevad)
 - c) kutsu abijõud, s.t toimetage kannatanud võimalikult kiiresti arsti juurde
 - d) anna abijõududele täpset infot iga kannatanu kohta
- 3) Arvesta enam kui ühe kahjustusega (nt samaaegne silma ja naha põletus)
- 4) Kasuta ohtralt vett

- 5) Ära paku ergutusvahendeid (mitte ühtegi sigaretti)
- 6) Hoiu pakend alles kemikaali hilisemaks tuvastamiseks

1.5 Ohutus keemialaboris

Enamik orgaanilise sünteesi seadmete koostamise nõusid on klaasist. Klaasnõud on õrnad ja vajavad ettevaatlikku käsitlemist. Ära kunagi kasuta klaasnõusid, mis on terava servaga või möradega!

"Töötervishoiu ja tööohutuse seaduse" sõnul on tööandja kohustatud varustama töötaja isikukaitsevahenditega. Üheks vahendiks on kittel, mis peab kaitsema nahka ja isiklikke riideid. Teiseks on kaitseprillid ja -mask, mis kaitsevad nägu. Kolmandaks kemikaali- ja kuumakindlad kaitsekindad. Hingamisteede kaitsevahendiks on erinevad maskid (Laasik, 2005: 45).

2. Etüületanaadi mikrosüntees

2.1 Mis on mikrosüntees?

Klassikalises koolikeemias kasutatakse sünteesiks suuri ainekoguseid, s.t. reagente tarvitatakse kümnetes grammides või milliliitrites. Mikrosünteesi korral jäävad kasutatavad ainekogused seevastu mõne grammi või milliliitri piiridesse. Sellest lähtuvalt on mikrosünteesil palju eeliseid (Grønneberg ja Hannisdal, 1994a: 1, 1994b: 1):

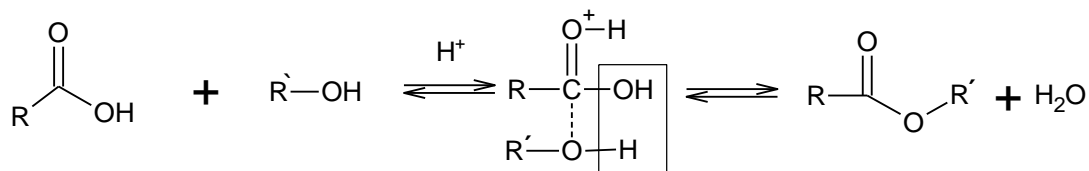
- katsed väikeste ainekogustega on ohutumad: näiteks 1 ml ohtliku vedelikuga töötamisel on risk palju väiksem kui 50 ml sama aine puhul
- töökeskkond on puhtam, kuna mikrosünteesil eraldub õhku saastavaid aineid tunduvalt vähem ning enamikku sünteesidest võib läbi viia sundventilatsiooni kasutamata
- kemikaalide kulu on väike: kogu klassile kulub sama palju reagente kui traditsioonilise sünteesi korral ühe õpilase jaoks
- mikrokoguste puhul on töökiirus ja efektiivsus suurem, sest väikeste ainekoguste kuumutamiseks ja jahutamiseks kulub vähem aega ning kindlaksmääratud aja jooksul saab teha rohkem katseid
- mikrosüntees nõuab puhtust ja täpsust
- töövahendid on odavad ega võta palju ruumi

Mikrosünteesi kasutamisel esineb ka puuduseid:

- ebatäpsus viib saagise languseni
- vajab uue laborivarustuse soetamist
- nõuab uute meetodite omandamist

2.2 Estrite saamise teoreetiline taust

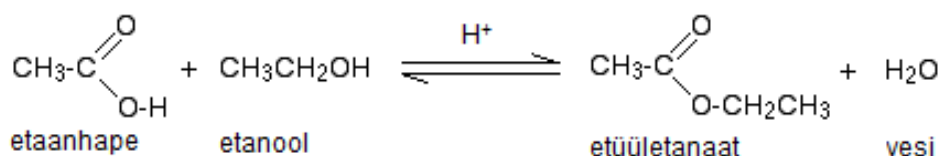
Estreid saadakse hapete reageerimisel alkoholidega. Estri moodustumine on happekatalüütiline reaktsioon, mis on ühtlasi ka pöörduv reaktsioon. Järgnevas reaktsioonis antakse prooton karboksüülhappele. Edasi liitub selliselt aktiveeritud osakesega alkohol. Prooton läheb üle hüdroksüülrühmale ja eraldub vesi. Prooton (katalüsaator) antakse lõpuks ära ning karboksüülhapest ja alkoholist moodustub ester. Seda reaktsiooni katalüüsib hape (prooton).



karboksüülhape + alkohol \leftrightarrow ester + vesi

Et saada kõrgema saagisega estrit, tuleb tasakaalu nihutada estri tekke suunas. Selleks tuleb võtta alkoholi või hapet suures liias või kõrvaldada eralduv vesi reaktsioonisegust. Katalüsaator ei muuda tasakaalu vaid kiirendab tasakaalu saabumist (Tuulmets, 2006b: 34).

Sünteesitava etüületanaadi saamise reaktsioon (Clark, UC Davis ChemWiki; Grønneberg ja Hannisdal, 1994a: 16):



2.3 Sünteesil kasutatavate lähteainete ja sünteesitud aine omadused kirjanduse andmetel

2.3.1 Väävelhape (H₂SO₄)

Väävelhape on anorgaaniline hape ning seda saadakse väävlisist. Väävelhape kuulub tugevate hapete rühma ja seega tuleb selle käsitlemisel olla eriti ettevaatlik. Väävelhapet kasutatakse peamiselt akudes. Väävelhappe keemistemperatuur on 338 °C, tihedus on 1,84 g/cm³ ja väävelhappe lahustub vees (Wikipedia: Sulfuric acid).

2.3.2 Etaanhape (CH₃COOH)

Etaanhape on orgaaniline hape ja kuulub karboksüülhapete klassi. Etaanhape on ärritava lõhnaga ja söövitava toimega värvusetu vedelik. Kontsentreeritud etaanhapet nimetatakse jäääädikhappeks, mis on tahke. Etaanhappe keemistemperatuur on 118,1 °C, tihedus on 1,049

g/cm^3 ja lahustub vees. Etaanhapet kutsutakse ka äädikhappeks. Ainet kasutatakse nii lahustina kui ka lahustuva ainaena. Igapäevaelus kasutatakse äädikhapet toiduainete säilitamisel, marineerimisel ja ka maitsestatamisel.

Etaanhapet nimetatakse ka atsetaathappeks ja etaankarboksüülhappeks. Etaanhapet leidub nii toiduainetes kui ka organismide kudedes ning eritistes. Etaanhape tekib puidu kuumutamisel hapniku juurdepääsuta ja alkoholi kääritamisel. Tööstuslikult on võimalik äädikhapet saada butaani oksüdatsioonil ja etanaali katalüütilisel oksüdatsioonil. Etaanhapet kasutatakse ka ravimite, lakkide ning atsetooni valmistamiseks. Etaanhape estrid on kasutusel kondiitritööstuses ja parfümeerias. Etaanhape sooli kasutatakse umbrohutõrjeks, meditsiinis ja tekstiilitööstuses (Puks, 2013; Tuulmets, 2006b: 22).

2.3.3 Etanool ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

Etanool ehk etüülalkohol, tavakeeles piiritus, kuulub alkoholide klassi. Etanool on tähtis lahusti ja sünteeside lähteaine. Etanooli saadakse sahhariidide kääritamisel, eteeni katalüütilisel hüdraatimisel. Etanool on värvusetu, iseloomuliku lõhnaga vedelik. Etanooli keemistemperatuur on $78\text{ }^\circ\text{C}$, tihedus on $0,789\text{ g/cm}^3$, etanool lahustub vees igas ruumalavahekorras. Etanool on mürgine ja aurud on tuleohtlikud (Tuulmets, 2006a: 75).

2.3.4 Etüületanaat ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)

Etüületanaat kuulub estrite klassi. Etüületanaadi tihedus on $0,901\text{ g/cm}^3$, keemistemperatuur on $77\text{ }^\circ\text{C}$ ja lahustuvus vees on $3,6\text{ g/100 cm}^3$. Estrite keemistemperatuur on madalam kui vastvatel alkoholidel või karboksüülhapetel. Estrid on enamasti lenduvad, kuid pika süsinikuaheelaga estrid ei lendu ja on lõhnatud. Lühema süsivesinikahelaga estrid on meeldiva lõhnaga. Etüületanaati saadakse etaanhape ja etanooli happekatalüütilisel reaktsioonil. Etüületanaati kasutatakse polümeersete ainete lahustina, värvide ja lakkide valmistamisel ja ekstraheerimiseks, seebi- ja parfümeeriatööstuses (Tuulmets, 2006b: 35; Wikipedia: Ethyl acetate).

2.4 Katsevahendid ja ained

alkohol (C_2H_5OH - etanool)

karboksüülhape (CH_3COOH - etaanhape e. äädikhape)

kontsentreeritud väävelhape (H_2SO_4)

naatriumvesinikkarbonaadi ($NaHCO_3$) küllastatud vesilahus

koonuspõhjaline kolb

Hickmani kolonn

pika kapillaariga tilgapipetid, 2 tk

kummilutid, 2tk

liivavann

statiiv

plastkaanega purgikesed, 3 tk

portselantükikesed

vatt või filterpaber

2.5 Töö käik

1. Kuumuta liivavann pinnatemperatuurini $\sim +100$ °C ning hoia sel temperatuuril.
2. Kinnita reaktsioonikolb statiivile - piisavalt, kuid mitte liiga tugevasti, sest klaaslihvid on üsna õrnad.
3. Mõõda kolbi täpselt 1 ml etanooli – **ETTEVAATUST**, etanooli aurud on plahvatusohtlikud, läheduses ei tohi kasutada lahtist tuld, etanool on mürgine.
4. Lisa 0,7 ml etaanhapet – **ETTEVAATUST, söövitav aine!**
5. Nüüd lisa 7 tilka kontsentreeritud väävelhapet - **ETTEVAATUST, sööbiv aine!** - ning pane reaktsioonisegusse ka tükike portselani (ühtlase keemise kindlustamiseks) (Lisa 1).
6. Aseta kolvile Hickmani kolonn ja suru kolb umbes 1 cm sügavuselt liivavanni (Lisa 2).
7. Lase reaktsioonisegul vaikselt keeda umbes 5 minutit - nii, et destillaati ei koguneks Hickmani kolonni laiendisse. Seejärel suru kolb sügavamale liivavanni, et reaktsioonisegu hakkaks tugevamini keema ja destillaat koguneks Hickmani kolonni laiendisse. Vajadusel jahuta kolonni ülaosa niisutatud vati või filterpaberiga.
8. Lõpeta kuumutamine, kui enamus estrit on destilleerunud. Ime saadud aine tilgapipetti ning vii üle plastkaanega purgikesse (Lisa 3). Happejääkide neutraliseerimiseks lisa küllastunud naatriumvesinikkarbonaadi lahust kuni purgike on peaaegu täis. Estri kiht jääb soodalahuse kihi peale.
9. Eemalda pipeti abil alumine soodalahuse kiht. Kontrollimaks, kas hape on destillaadist täielikult eemaldatud, lisa uuesti mõni tilk söögisoodalahust seni, kuni gaasi enam ei eraldu.

Kokkuvõte

Uurimistöö kirjutamise ja mikrosünteesi läbiviimise käigus tutvuti lähteainete ja saaduste omadustega, omandati teoreetilisi ja praktilisi teadmisi happekatalüütilisest etüületanaadi saamisest, tutvuti katsevahenditega ning õpiti ohutult töötama.

Mikrosünteesi läbiviimiseks kasutati võrreldes traditsioonilise koolikeemia katsetega väga väikeseid ainekoguseid: etüületanaadi sünteesi jaoks kasutati 1 ml etanooli ja 0,7 ml etaanhapet ning katalüsaatorina 7 tilka väävelhapet. Seevastu näiteks TTÜ orgaanilise keemia praktikumis on etüületanaadi sünteesiks kasutatavad ainekogused vastavalt 40 ml etanooli, 30 ml etaanhapet ja 5 ml väävelhapet (Kanger ja Laasik, 2009: 20). Reaktsioonisegu kuumutati liivavannis keemiseni ning reaktsioonil tekkinud aurud jahutati ja koguti Hickmani kolonni, s.t. kasutati destillatsioonimeetodit. Tekkinud etüületanaadil oli iseloomulik magus puuviljalõhn nii nagu paljudel estritel, mida kasutatakse igapäevaelus essentsidena.

Käesolev uurimistöö kinnitas veendumust, et etüületanaati on võimalik saada ka mikrosünteesi teel vastavate katsevahendite olemasolul. Seejuures on oluline katse käiku täpselt jälgida, kuna vastasel juhul on reaktsioonikaod liiga suured.

Uurimistöö jaoks kogusid materjale mõlemad töös osalenud õpilased. Omavahel jagati konkreetseid ülesanded: Martin Viik tutvus põhjalikult ohutusnõuete ja lähteainete omadustega, Rauno Kimmel tutvus katsevahendite ja saaduste omadustega. Mikrosünteesi teoreetilisi aluseid ja katse käiku uuriti koos ning etüületanaadi süntees viidi läbi samuti koos.

Resume

In the course of writing the research and performing the microsynthesis experiment, acquaintance was made with the chemical and physical characteristics of the starting compounds and reaction products. In addition, new theoretical and practical knowledge of the acid catalysed ethyl acetate synthesis as well as of experimental instruments was acquired and the researchers learned to work safely.

In comparison with the traditional school chemistry, very small quantities of starting substances were used for micro scale synthesis of ethyl ethanate, i.e. 1 ml of ethanol, 0.7 ml of acetic acid, and 7 drops of sulfuric acid as a catalyst. In contrast, in a laboratory practice of organic chemistry in Tallinn University of Technology, the following amounts of starting compounds were used for the reaction: 40 ml of ethanol, 30 ml of acetic acid and 5 ml of sulfuric acid. The microsynthesis reaction mixture was heated in a sand bath until boiling and the vapors generated during the reaction were cooled, and collected into the Hickman column which was used in distillation process. The resulting ethyl acetate had a distinctive sweet fruity smell which is characteristic to similar kinds of esters, that are mainly used as food flavourings.

This research confirmed the belief that ethyl acetate can be synthesized using a micro scale method, providing the availability of the necessary test equipment which meets the needs of microsynthesis. At this point, the importance of precise following of the reaction protocol must be stressed, otherwise the reaction losses are too large.

The research was carried out as a collaboration. The research materials were collected by both students, who participated in the work. Specific tasks were divided among themselves: Martin Viik familiarized himself with safety requirements and characteristics of starting compounds, Rauno Kimmel got acquainted with the test equipment and product features. The theoretical basis and the experiment protocol were examined together and the microsynthesis of ethyl acetate was also carried out as a team.

Kasutatud kirjandus

Clark, J. UC Davis ChemWiki. *Preparation of Esters: Making esters from carboxylic acids*. http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Esters/Synthesis_of_Esters/Preparation_of_Esters (30.03.2014).

Grønneberg, T. & Hannisdal, M. (1994a). *Mikrosynteser i organisk kjemi 3KJ. Skolelaboratoriet – kjemi UiO*.

Grønneberg, T. & Hannisdal, M. (1994b). *Mikrosüntees orgaanilises keemias*. Norra: Oslo Ülikooli koolikeemia labor.

Laasik, M. (2005). *Orgaanilise keemia praktikum: Ohutustehnika ja laboris töötamise kord*. Tallinn: TTÜ Kirjastus.

Kanger, T. & Laasik, M. (2009). *Orgaanilise keemia praktikum: Laboratoorsed tööd I*. Tallinn: TTÜ Kirjastus.

Kanger, T. & Laasik, M. (2004). *Orgaanilise keemia praktikum: Laboritehnika*. Tallinn: TTÜ Kirjastus.

Lopp, M. (2006). *Orgaanilise keemia praktikum: Orgaaniliste ühendite keemilised reaktsioonid ja nende mehhanismid*. Tallinn: TTÜ Kirjastus.

Puks, J. (2013). *Etaanhape*. http://et.wikipedia.org/wiki/Etaanhape#cite_ref-karboks.C3.BC.C3.BC|happed_1-2 (15.12.2013).

Tuulmets, A. (2006a). *Orgaaniline keemia: Õpik gümnaasiumile, I osa*. Avita.

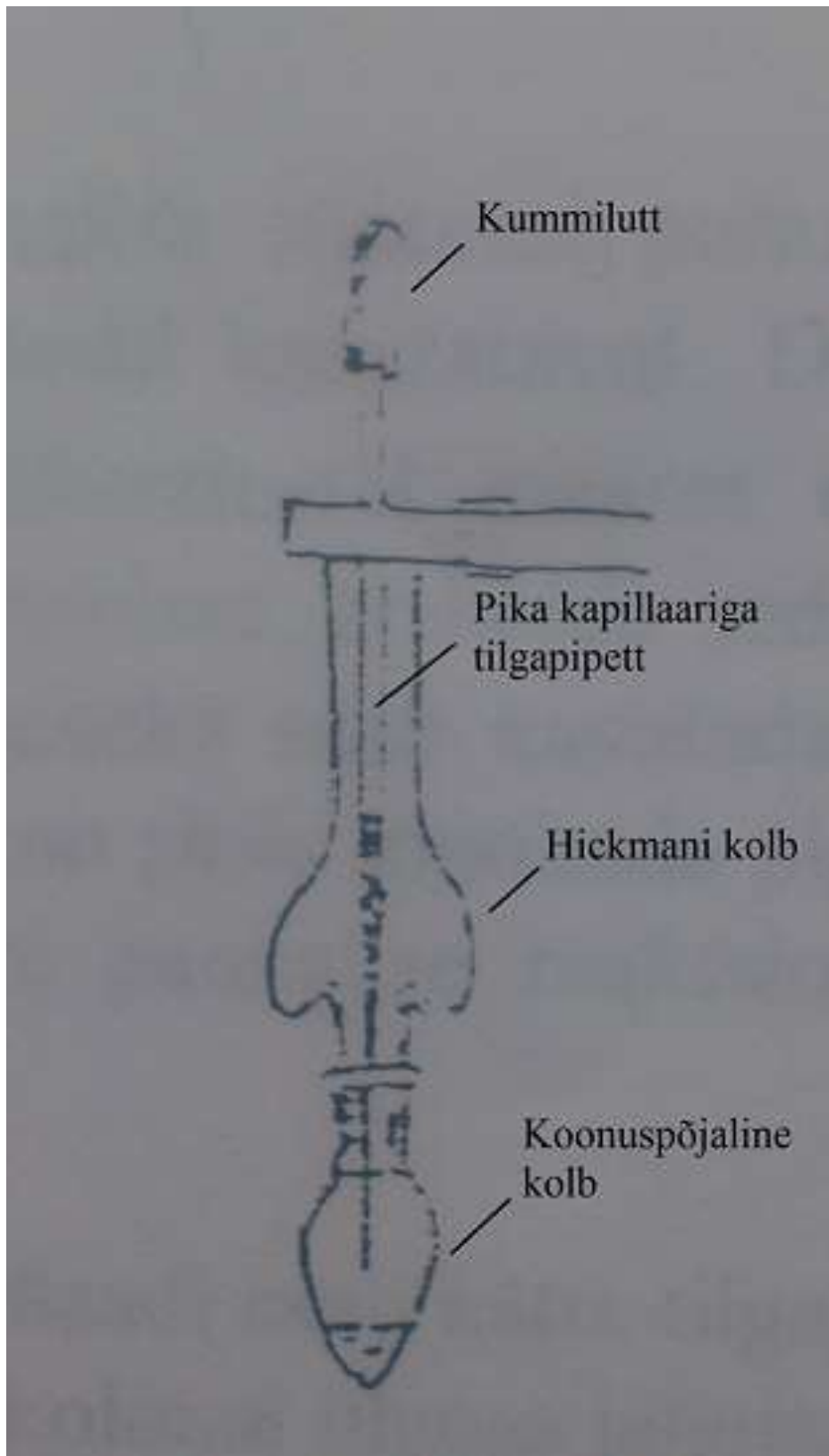
Tuulmets, A. (2006b). *Orgaaniline keemia: Õpik gümnaasiumile, II osa*. Avita.

Wikipedia. *Ethyl acetate*. http://en.wikipedia.org/wiki/Ethyl_acetate (15.12.2013).

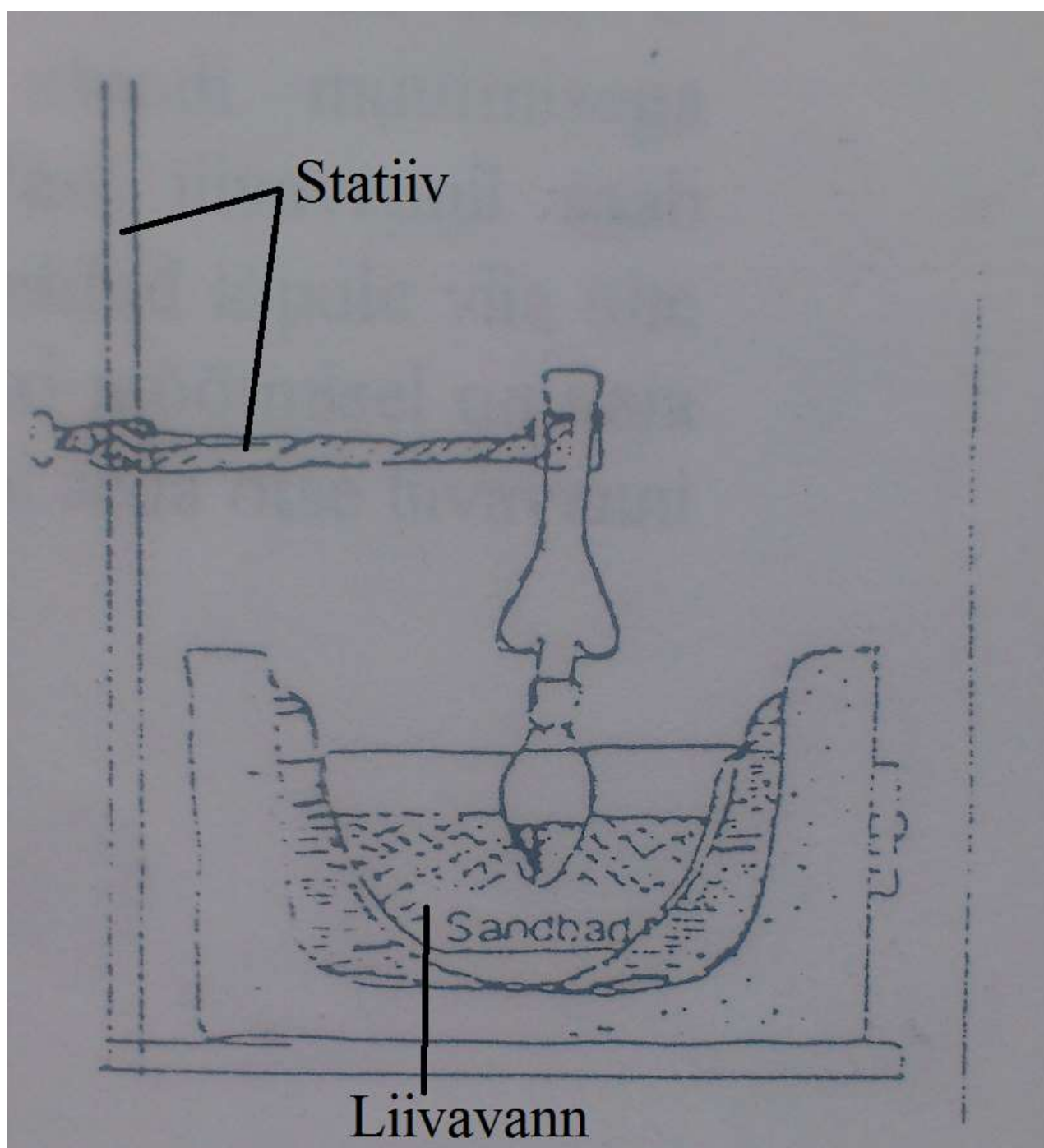
Wikipedia. *Sulfuric acid*. http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfuric_acid (15.12.2013).

Lisad

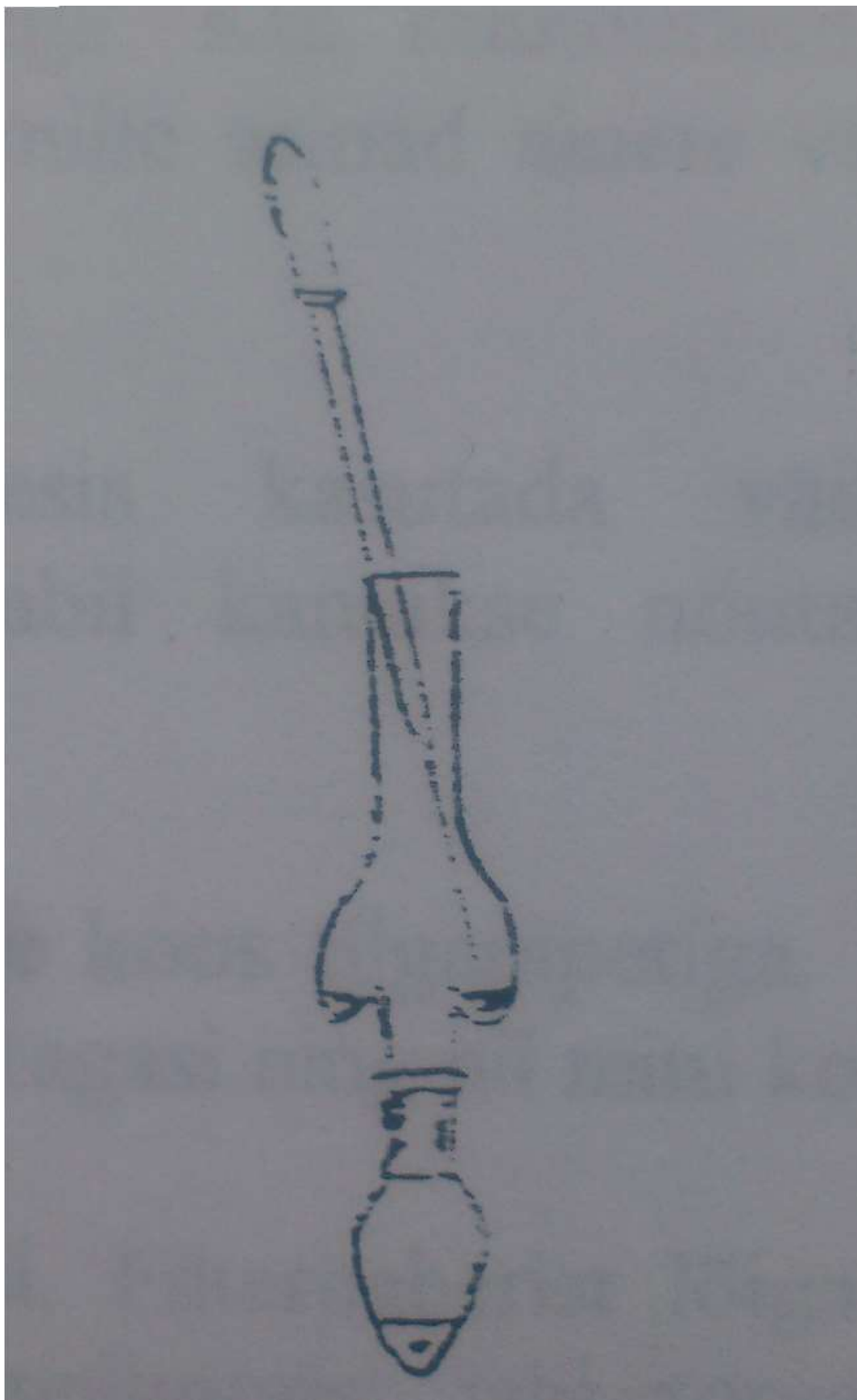
Lisa 1. Ainete kolbi asetamine (Grønneberg ja Hannisdal, 1994: 4)



Lisa 2. Etüületanaadi süntees (Grønneberg ja Hannisdal, 1994: 16)



Lisa 3. Etüületanaadi kogumine Hickmani kolvist (Grønneberg ja Hannisdal, 1994: 17)



Lisa 4. Etüületanaadi asetamine plastkaanega purgikesse (Grønneberg ja Hannisdal, 1994: 17)

