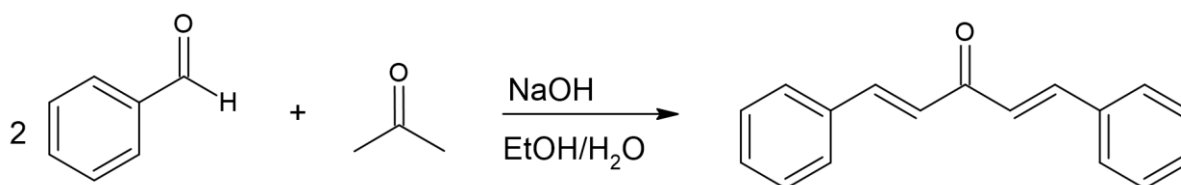


**2023/24 Keemiaolümpiaadi lõppvoor**  
**Orgaaniline süntees**  
**16.03.2024**

**(E,E)-dibensülideenatsetooni süntees**

**Reaktsiooniskeem**



**Ohutustehnika:**

- Töö ajal on kohustuslik kanda kaitsekindaid, kaitseprille ja laborikitlit.
- Aldehüüdid ja ketoonid ärritavad nahka.
- Tahke NaOH ja selle lahused on tugeva söövitava toimega.
- Etanool on ärritava toimega ja tuleohtlik.
- Välti kemikaalide sattumist nahale, silma, riieteile ja tööpindadele.
- UV-kiirgus on kahjulik nahale ja silmadele. Kanna kaitsekindaid ja kaitseprille. Kasuta UV-lampi nii vähe kui võimalik!
- Ettevaatust! Katkine klaas ja klaaskapillaarid võivad olla väga teravad!

**Reeglite rikkumise eest määratakse karistuspunkte!**

**Reagendid ja vahendid:**

**Reagendid:**

- 0.51 g bensaldehüüdi 2 ml keermega viaalis (**Benz**)
- 0.13 g atsetooni 2 ml keermega viaalis (**Acet**)
- 0.95 g NaOH plastikust mikrokatsklaasis (**NaOH**)
- Etanool 10 ml lihviga gradueeritud katsklaasis (**EtOH**)
- 70%-line etanool pesupudelites ühiseks kasutamiseks (**70% EtOH**)
- TLC eluent (Etüülatsetaat/Heksaan 1:5) 100 ml lihviga Erlenmeyeri kolbides ühiseks kasutamiseks (**EtOAc/Hex 1:5**)
- Etüülatsetaat (umbes 1.5 ml) plastikust mikrokatsklaasis TLC proovide lahustamiseks (**EtOAc**)
- Bensaldehüüdi TLC proov plastikust mikrokatsklaasis (**SM**)
- Deioniseeritud vesi pesupudelites ühiseks kasutamiseks (**Dest. vesi**)
- Jää ühiseks kasutamiseks (plastkarpides)

### Varustus:

- 10 ml-sed mõõtudega katseklaasid vee, etanooli ja 70%-lise etanooli lahuse mõõtmiseks (3 tk)
- Magnetsegajapulc
- Magnetsegajapulga eemaldajad ühiseks kasutamiseks
- 2x25 ml ümarkolb
- Püstjahuti ja voolikud
- Fitreerimisseade (väike klaasfilter, 50 ml ümarkolb, filtreerimise vahetükk)
- Lehter või filterpaberi tükk toorprodukti ülekandmiseks
- Petri tass
- Plastikust jäävann
- 3 ml plastikust pipetid (3 tk)
- 1 klaasipett atsetooni ülekandmiseks
- Plastikust mikrokatseklaasid toor- ja ümberkristallitud produktist (**C** ja **P**) TLC proovide valmistamiseks
- Voolutuskamber kaanega
- Planaarkromatograafia (TLC) plaat ja klaaskapillaarid
- UV-lambid ühiseks kasutamiseks (2 tk)
- Kaalud ühiseks kasutamiseks (2 tk)
- Pliiats, joonlaud, spaatel, pintsett
- Magnetsegajapliit, statiiv, käpad, muhvid
- Tükk Al-fooliumit õhkvannil kuumutamiseks

### Sünteesi protseduur:

- 1) Lisa ettevaatlikult magnetsegajapulc 25 ml-sse ümarkolbi ning kinnita kolb käpa ja muhvi abil statiivi külge. **NB!** Ära pinguta käppa üle.
- 2) Kanna eelkaalutud kogus NaOH (**NaOH**) ümarkolbi ning lisa kolbi 5 ml deioniseeritud vett (**Dest. vesi**).
- 3) Veendu, et pliidi küte on välja lülitatud! Seejärel alusta segamist (segamise kiirus 1-2). Pärast NaOH lahustumist lisa kolbi 2 ml etanooli (**EtOH**), aseta kolvi alla jäävann ning lase segul jahtuda 3-4 minutit.
- 4) Lisa külmale pidevalt segatavale NaOH lahusele tilkhaaval bensaldehüüdi (**Benz**) (1 tilk – umbes 2-3 sekundi jooksul). Loputa bensaldehüüdi sisaldanud viaali umbes 0.7 ml etanooliga (**EtOH**) ning lisa loputuslahus reaktsioonikolbi.
- 5) Seejärel lisa külmale, pidevalt segatavale reaktsioonisegule klaaspiipetiga tilkhaaval atsetooni (**Acet**) (1 tilk – umbes 2-3 sekundi jooksul). Loputa atsetooni sisaldanud viaali umbes 0.7 ml etanooliga (**EtOH**) ning lisa loputuslahus reaktsioonikolbi.
- 6) Pärast atsetooni lisamist eemalda jäävann, pane kirja reaktsiooni algusaeg ning lase reaktsioonisegul soojeneda toatemperatuurini. Sega reaktsioonisegu toatemperatuuril 1 tunni jooksul.

a. **NB!** Selle aja jooksul lahenda vastuste lehel toodud ülesandeid, pane üles filtreerimise seade.

- 7) Segamist jätkates jahuta saadud heterogeenset segu jäävannil umbes 5 minutit. Peata segamine, eemalda magnetsegajapulk ja filtreeri segu läbi klaasfiltril. Loputa reaktsioonikolb 3 ml deioniseeritud veega (**Dest. vesi**), vala loputuslahus filtrile (vaakumit kasutamata!), sega tahke aine veega, ühenda vaakumvoolik ning filtreeri segu. Korda pesemise protseduuri veel kaks korda. Seejärel kuivata saadud ainet filtril peal vaakumpumba tekitatud õhuvoolumis umbes 2-3 minuti jooksul.
- 8) Võta väike hulk (tikupea suurune tükike) toorprodukti ning vii see vastavasse mikrokatsklaasi (**C**).

### Toorprodukti puhastamine ümberkristallimise teel:

- 9) Kanna saadud toorprodukt läbi plastlehtri või kasutades volditud filterpaberi tükki 25 ml-sse puhtasse ümarkolbi. Lisa ettevaatlikult kolbi magnetsegajapulk, kinnita kolb statiivi kääpa vahele ning vii kontakti pliidiga. **NB! Ära pinguta kääpa üle.** Loputa klaasfilter 3x1.5 ml 70%-lise etanooliga (**70% EtOH**). Kanna loputuslahused kolbi.
- 10) Varusta kolb püstjahutiga, mis on eelnevalt ühendatud veevoolikutega. Alusta segamist (kiirus 1-2) ning ava jahutusvee kraan. **NB! Kontrolli voolava veejootugevust – peenike ühtlane juga on optimaalne. Kontrolli, et vee äravoolu voolik asub sügaval valamü äravoolu torus. Kontrolli voolikute ühendusi ja veendu, et need ei leki. Veendu, et voolikud ja juhtmed ei puutu pliidiplaadiga kokku!** Seejärel kata kolb Al-fooliumiga ja kuumuta õhkvannil keemiseni (termoregulaatori asend: 4-5). Kui toorprodukt ei lahustu täielikult, lisa läbi püstjahuti veel 70%-list etanooli (**70% EtOH**).
- 11) Seejärel eemalda kolb pliidi kohalt, eemalda magnetsegajapulk ning lase kolvisisul jahtuda toatemperatuurini. Produkt eraldub kristalsel kujul. Peale toatemperatuurini jahutamist aseta kolb jäävanni umbes 5 minutiks. Samal ajal jahuta jäävannis katsklaasis umbes 4 ml 70%-list etanooli (**70% EtOH**).
- 12) Eralda moodustunud kristallid emalahusest filtreerimise teel. Loputa ümberkristallimise kolbi 1 ml külma 70%-lise etanooliga (**70% EtOH**), vala loputuslahus filtrile, sega spaatliga tahke aine etanooli lahusega läbi ning filtreeri uuesti. Korda pesemist veel kord. Seejärel kuivata ümberkristallitud produkti klaasfiltril umbes 2-3 minuti jooksul kasutades selleks vaakumpumba tekitatud õhuvoolumis.
- 13) Kanna ümberkristallitud produkt nummerdatud Petri tassile, võta väike hulk (tikupea suurune tükike) ainet TLC proovi valmistamiseks mikrokatsklaasi (**P**), määra saadud produkti mass ning arvuta produkti saagis pärast ümberkristallimist.

**NB!** Ära unusta kirjutada saadud tulemusi vastuste lehele.

### **TLC analüüs:**

Lahusta TLC proovid (**C**), (**P**) ja (**SM**) umbes 0.5 ml of etülatsetaadis (**EtOAc**) ja teosta TLC analüüs kasutades eluendina Etülatsetaat/Heksaan 1:5 segu (**EtOAc/Hex 1:5**). Märgi selgelt hariliku pliiatsiga stardi ja frondijooned, kuivata plaati õhu käes ja visualiseeri laikusid UV-lambi all (254 nm). Märgi laikude asukohad hariliku pliiatsiga, arvuta lähteaine ja ümberkristallitud produkti  $R_f$  (retentsiooni faktori) väärtused.

**NB!** Ära unusta kirjutada saadud tulemused vastuste lehele.

# Vastuste leht

Kood:

Petri tassi number:

## 1. Saagise arvutamine:

Bensaldehüüdi mass: ..... g

Atsetooni mass: ..... g

(*E,E*)-dibensülideenatsetooni molaarmass:..... g/mol

Tühja Petri tassi mass: ..... g

Petri tassi mass koos ümberkristallitud produktiga: .....g

Teoreetiline (100%) saagis:.....g

Produkti mass: ..... g

**Vastus:** Reaktsiooni saagis on ..... %

## 2. Millise ainega reageerib NaOH? Joonista selle reaktsiooni produkti struktuur.

3. Joonista reaktsiooni mehhanismi iseloomustava(te) tähtsaima(te) vaheühendi(te) struktuuri(d). **NB! Tervet mehhanismi ei ole vaja kirjutada!**

4. Planaarkromatograafia – laikude retentsioonifaktorite ( $R_f$ ) arvutamine:

Vahemaa stardi ja frondijoone vahel: ..... cm

Vahemaa stardijoone ja lähteaine laigu vahel: ..... cm

Vahemaa stardijoone ja produkti laigu vahel: ..... cm

Kas lähteaine esineb toorproduktis? (Jah/Ei) Märki õige vastus ringiga.

Laikude arv ümberkristallitud produktis: ..... (tk)

$R_f$  (lähteaine) =

$R_f$  (produkt) =