

NÕO REAALGÜMNAASIUM

FRED JÄRV, JAAGUP KUUSKLA

11.C KLASS

# **PÜSIVA ORGAANILISE SAASTEAINE TRIKLOROPROPAANI MEHHAANOKEEMILINE MUUNDAMINE PLATVORMKEMIKAALIKS GRIGNARDI REAKTSIOONIS**

JUHENDAJAD RIINA AAV JA JAGADEESH VARMA NALLAPARAJU (TALLINNA  
TEHNIKAÜLIKOOL), ÕP AIVAR VINNE

## **SISSEJUHATUS**

Tänapäeval on õhu, mulla ja joogivee saastamise vähendamine muutunud väga keeruliseks ülesandeks, mida aitab lahendada üleminek loodussäästlikumate keemiliste reaktsioonide läbi viimisele. Enamasti kasutatakse reaktsioonide tegemiseks lahuseid, mis võivad olla mürgised ja loodust reostavad. Aastaid on proovitud leida uusi viise, kuidas mürkaineid ilma suure raiskamiseta meile kasulikeks ühenditeks muundada. Hea võimalus selleks on muundada saasteained platvormkemikaalideks. Keemiatööstuses eriti laia kasutusega ühendeid nimetatakse platvormkemikaalideks, need on sobilikud lähteained erinevatele kõrge lisaväärtusega ühenditele, nagu näiteks ravimite toimeainetele, agrokemikaalidele, keemiatoodetele ja materjalidele. Saasteainete muundamine kasulikeks aineteks on rohepöörde elluviimiseks järjekordne suur samm. Viimase kümne aasta jooksul on keemikute pilgu alla jäänud just mehhanokeemiline süntees. Tänu selle keskkonnasäästlikumale protsessile on alustatud uurimist mehhanokeemilise sünteesi laiemaks rakendamiseks lahusepõhise sünteesi kõrval.

Töö põhieesmärgid on:

1. kasutada Grignardi reaktsiooni mehhanokeemiliseks trikloropropaani muundamiseks;
2. leida efektiivseimad tingimused reaktsioonide teostamiseks.

Uurimisküsimused:

1. mis metall on kõige sobivam Grignardi reaktsiooni teostamiseks;
2. millistes ainehulkades toimub mehhanokeemiline reaktsioon kõige paremini;

### 3. kuidas kasutada Grignardi reaktsiooni mehhanokeemilises sünteesis?

Selle uurimistöö eesmärk on leida efektiivne ja keskkonnasäästlik meetod ühe platvormkemikaali sünteesiks saasteainest (trikloropropanist) Barbier-tüüpi Grignardi reaktsioonis, kasutades lahustivaba sünteesimeetodina mehhanokeemiat. Trikloropropan valiti, sest see on laialt levinud saasteaine Euroopa ja Ameerika jõgedes, õhus põhjavees.

Töö teoreetilises osas antakse ülevaade metallide reaktiivsuset, Grignardi reaktsioonidest, mehhanokeemiast ja püsivatest saasteainetest. Töö eksperimentaalses osas katsetati erinevate metallide mõjul püsiva saasteaine trikloropropani muundamist homoallüülalkoholiks, mida kasutatakse erinevate sünteeside lähteainena, et sealt edasi sünteesida näiteks ravimeid. Eksperimendid tehti Tallinna Tehnikaülikooli Supramolekulaarse keemia laboratooriumis. Tulemuste arutelu peatükis võrreldakse erinevatel sünteesitingimustel saadud tulemusi ja antakse ülevaade parimast sünteesimeetodist. Kokkuvõttes järeldatakse, et saasteainet trikloropropani saab edukalt muundada platvormkemikaaliks homoallüülalkoholiks.

Autor Fred Järv kirjutas sissejuhatuse, kasutatud lühendite selgitused, Grignardi reaktsioonist osas „Kirjanduse ülevaade“, metallide aktiivsusest, mehhanokeemiast, metallide reaktiivsuse testimisest, koostas kasutatud kirjanduse loetelu, tegi läbiviidud reaktsioonide tulemuste põhjal tabelid ning vormistas töö lisad. Autor Jaagup Kuuskla kirjutas halogeeniühenditest ja saasteainetest, aldehüüdidest, platvormkemikaalidest – alküülalkoholidest, Grignardi reaktsioonist osas „Töökäik ja reaktsioonide andmed“, mehhanokeemilises sünteesis vajaminevatest vahenditest, resümee ja koostas kasutatud kirjanduse loetelu. Koos tehti kogu kolmas peatükk, eksperimentaalne osa Tallinna Tehnikaülikoolis ja kokkuvõte.

# SISUKORD

|  |    |
|--|----|
| SISSEJUHATUS.....  | 1  |
| SISUKORD.....  | 3  |
| KASUTATUD LÜHENDID JA SELGITUSED .....                             | 4  |
| 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....                                       | 5  |
| 1.1. Grignardi reaktsioon .....                                    | 5  |
| 1.2. Metallide reaktiivsus .....                                   | 6  |
| 1.3. Halogeeniühendid ja saasteained.....                          | 8  |
| 1.3.1. Mürgiste ainete hävitamine .....                            | 10 |
| 1.4. Aldehüüdid .....  | 10 |
| 1.5. Platvormkemikaalid – allüülalkoholid .....                    | 11 |
| 1.6. Mehhanokeemia.....  | 12 |
| 2. TÖÖKÄIK JA REAKTSIOONIDE ANDMED .....                           | 15 |
| 2.1. Metallide reaktiivsuse testimine .....                        | 15 |
| 2.2. Mehhanokeemilises sünteesis vajaminevad vahendid.....         | 15 |
| 2.3. Grignardi reaktsioon .....                                    | 15 |
| 2.4. Läbiviidud reaktsioonide andmed .....                         | 17 |
| 3. TULEMUSED JA ARUTELU .....                                      | 21 |
| 3.1. Metallide reaktsioonid veega .....                            | 21 |
| 3.2. Mehhanokeemiline Grignardi reaktsioon trikloropropaniga ..... | 22 |
| KOKKUVÕTE .....  | 25 |
| RESUME .....   | 26 |
| KASUTATUD ALLIKAD .....  | 27 |
| LISAD .....  | 29 |
| Lisa 1. Vaakum-rotatsiooniauruti .....                             | 29 |
| Lisa 2. Kapsel ja kuul .....                                       | 30 |
| Lisa 3. Analüütiline kaal.....                                     | 31 |
| Lisa 4. Kuulveski .....  | 32 |
| Lisa 5. Naatriumi ja vee reaktsioon.....                           | 33 |
| Lisa 6. Liitiumi reaktsioon veega.....                             | 34 |
| Lisa 7. Kaltsiumi reaktsioon veega .....                           | 35 |

## KASUTATUD LÜHENDID JA SELGITUSED

TCP – *Trichloropropane* – trikloropropan

THF – *Tetrahydrofuran* – tetrahüdrofuraan

LAG – *Liquid assisted grinding* – vedelik-assisteeritud jahvatamine

DDT – *Dichlorodiphenyltrichloroethane* – triklorodifenüültrikloroetaan

TLC – *Thin Layer Chromatography* – õhukese kihi kromatograafia

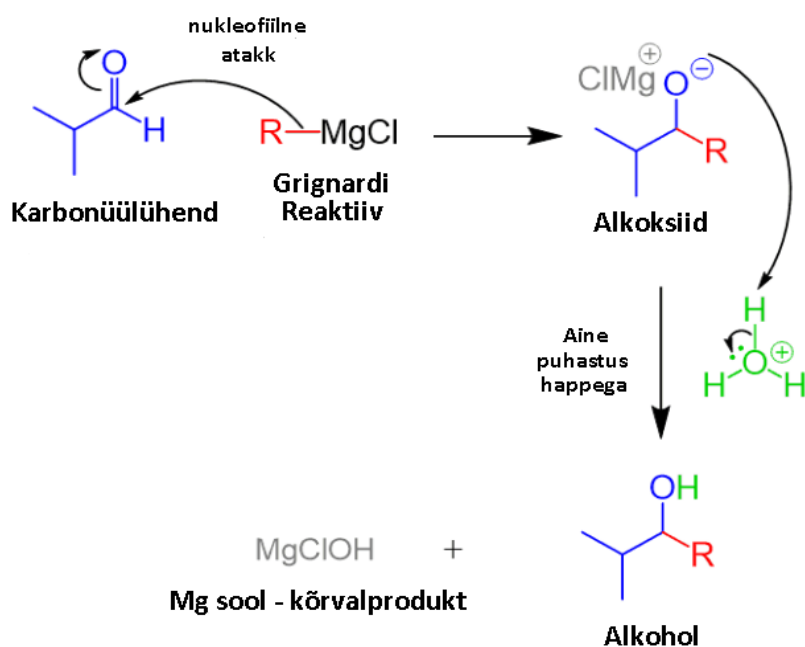
$^1\text{H}$ -NMR – *Proton nuclear magnetic resonance* – prootoni tuumamagnetresonantsspektroskoopia

TPM – *Triphenylmethane* – trifenüülmetaan

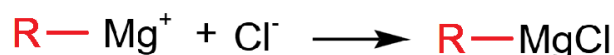
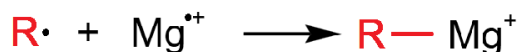
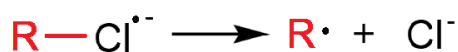
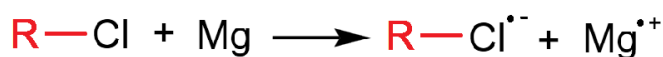
# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1. Grignardi reaktsioon

Grignardi reaktsioon on üks kõige olulisemaid süsinik-süsinik sidemete tekitamiseks. Reaktsiooni leiutas Prantsuse keemik François Auguste Victor Grignard, kui ta töötas koos oma juhendaja Philippe A. Barbier'iga Nancy Ülikoolis, Prantsusmaal. Philippe A. Barbier püüdis välja töötada alküleerimisreaktsiooni ühes etapis, kuid kõrvalreaktsioonide tõttu ei saavutatud nii kõrgeid saagiseid. Tema õpilane Grignard aga töötas välja kaheetapilise reaktsiooni, mis toimus üle Grignardi reaktiivi ning teenis selle reaktsiooni eest 1912. aastal Nobeli auhinna keemias (The Noble Foundation, 2023). (Stuttgart, 2018, lk 155–158) (vt joonis 1)



Joonis 1. Grignardi reaktsiooni mehhanism.<sup>1</sup>



Joonis 2. Grignardi reagenti saamine.

<sup>1</sup> (Sargsyan, 2023)

Grignardi reaktsioon koosneb kahest põhietapist: Grignardi reaktiivi (ehk reagent) valmistamisest metalli ja sobiva halogeeni substraadiga ning Grignardi reagenti reageerimisest aldehüüdi või ketooniga (vt joonis 1). (Sargsyan, 2023)

Reaktsioon algab halogeeni ühendi ja metalli reageerimisega (vt joonis 2), kus metall annab halogeeniühendile ühe elektroni ja metalli katiooni ja halogeeniühendi radikaali aniooni reaktsioonil tekib Grignardi reagent. (Ouellette *et al.*, 2014, lk 295, 296)

Järgmine samm on reaktsioon reaktiivi ja sobiva substraadi, näiteks aldehüüdi vahel. Selle sammuga saadakse lahti halogeeniühendist ja metall on võimalik tagasi saada ja seda on võimalik isegi uuesti kasutada. Selleks reageerib Grignardi reaktiivi nukleofiilne osa mõne aldehüüdi või ketooni elektrofiilse osaga saades soovitud produkti. Grignardi reaktsiooni viiakse läbi enamasti metallilise magneesiumiga, kuid on võimalik kasutada ka teisi metalle, näiteks indiumit ja tsinki. (Sargsyan, 2023)

## 1.2. Metallide reaktiivsus

Metallid on keemilised elemendid, mis on ühendatud omavahel metalliliste sidemetega ja loovutavad elektrone. Enamik teadaolevatest elementidest ongi just metallid. Metallide omadused erinevad mitmetel põhjustel: erinev arv elektrone väliskihis, elemendi enda ruumala ja teiste omaduste pärast. Üks tähtsamaid on väliskihis olevate elektronide arv, mida on metallidel enamasti kas üks, kaks või kolm. Metallide reageerimisvõime põhinebki selles, et kui lihtsalt on tal võimalik loovutada oma väliskihi elektrone. Seega võime oletada, et mida vähem elektrone on metalli väliskihis, seda lihtsamini see suudab need loovutada ja seega on see ka suurema reageerimisvõimega ehk reaktiivsusel. (Study Rocket, 2023)

Metallide reageerimisvõime suureneb perioodilisustabelis minnes perioodis paremalt vasakule ja A-rühmas ülevalt-alla (joonis 3). See on tingitud sellest, et perioodis olevatel metallidel on vähem elektrone välisorbitaalil. A-rühmas minnes suureneb elemendi enda ruumala, mistõttu väheneb elektrostaatiline vastasmõju tuuma ja elektronide vahel, elemendi tuum ei suuda hoida välisorbitali elektrone nii tugevasti kinni ning loovutab need kergemini. Hästi kirjeldab metallide reaktiivsust nende reageerimisvõime veega – mõned metallid reageerivad väga tugevalt, nende reaktsioonil eraldub H<sub>2</sub> gaasina ning tekib metall-hüdroksiid, mõned metallid reageerivad aeglasemalt ning lisaks metall-hüdroksiididele tekivad metalloksiidid ning mõned ei reageerigi.

Käesolevas uurimistöös testiti järgmiste metallide reaktiivsust veega: magneesium, kaltsium, liitium ja naatrium, mehhanokeemilistes reaktsioonides kasutati indiumit, tsinki, magneesiumit, alumiiniumit ja mangaani.

**Keemiliste elementide perioodilisustabel**

atomnumber

8

elemendi sümbol

O

16,00

Hapnik

atommass

16,00

elemendi nimetus

Hapnik

|     |                                |                                     |                                 |                                  |                                    |                                |                                   |                                    |                                   |                                   |                                 |                                  |                                  |                                   |                                   |                                 |                                  |                               |                               |                      |   |                     |    |                      |
|-----|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|---|---------------------|----|----------------------|
| I A |                                |                                     |                                 |                                  |                                    |                                |                                   |                                    |                                   |                                   |                                 | VIII A                           |                                  |                                   |                                   |                                 |                                  |                               |                               |                      |   |                     |    |                      |
| 1   | H<br>1,008<br>Vesinik          |                                     |                                 |                                  |                                    |                                |                                   |                                    |                                   |                                   |                                 | 2                                | He<br>4,003<br>Helium            |                                   |                                   |                                 |                                  |                               |                               |                      |   |                     |    |                      |
| 2   | 3<br>Li<br>6,941<br>Litium     | 4<br>Be<br>9,012<br>Berillium       |                                 |                                  |                                    |                                |                                   |                                    |                                   |                                   |                                 |                                  | 5                                | B<br>10,81<br>Boor                | 6                                 | C<br>12,01<br>Süsinik           | 7                                | N<br>14,01<br>Lämmastik       | 8                             | O<br>16,00<br>Hapnik | 9 | F<br>19,00<br>Fluor | 10 | Ne<br>20,18<br>Neoon |
| 3   | 11<br>Na<br>22,99<br>Naatrium  | 12<br>Mg<br>24,31<br>Magneesium     | 13<br>Al<br>26,98<br>Alumiinium | 14<br>Si<br>28,09<br>Ränni       | 15<br>P<br>30,97<br>Fosfor         | 16<br>S<br>32,07<br>Väävel     | 17<br>Cl<br>35,45<br>Kloor        | 18<br>Ar<br>39,95<br>Argoon        |                                   |                                   |                                 |                                  |                                  |                                   |                                   |                                 |                                  |                               | 36<br>Kr<br>83,80<br>Kriptoon |                      |   |                     |    |                      |
| 4   | 19<br>K<br>39,10<br>Kaadium    | 20<br>Ca<br>40,08<br>Kaltsium       | 21<br>Sc<br>44,96<br>Skandium   | 22<br>Ti<br>47,87<br>Titaan      | 23<br>V<br>50,94<br>Vanadium       | 24<br>Cr<br>52,00<br>Kroom     | 25<br>Mn<br>54,94<br>Mangaan      | 26<br>Fe<br>55,85<br>Raud          | 27<br>Co<br>58,93<br>Kobalt       | 28<br>Ni<br>58,69<br>Nikkel       | 29<br>Cu<br>63,55<br>Vask       | 30<br>Zn<br>65,39<br>Tsink       | 31<br>Ga<br>69,72<br>Gallium     | 32<br>Ge<br>72,61<br>Germaanium   | 33<br>As<br>74,92<br>Arsen        | 34<br>Se<br>78,96<br>Selen      | 35<br>Br<br>79,90<br>Broom       | 36<br>Kr<br>83,80<br>Kriptoon |                               |                      |   |                     |    |                      |
| 5   | 37<br>Rb<br>85,47<br>Rubiidium | 38<br>Sr<br>87,62<br>Strontsium     | 39<br>Y<br>88,91<br>Ütrium      | 40<br>Zr<br>91,22<br>Tsirkoonium | 41<br>Nb<br>92,91<br>Niobium       | 42<br>Mo<br>95,94<br>Molibdeen | 43<br>Tc<br>[98]<br>Tehneetsium   | 44<br>Ru<br>101,1<br>Rutoonium     | 45<br>Rh<br>102,9<br>Roodium      | 46<br>Pd<br>106,4<br>Palladium    | 47<br>Ag<br>107,9<br>Hõbe       | 48<br>Cd<br>112,4<br>Kadmium     | 49<br>In<br>114,8<br>Indium      | 50<br>Sn<br>118,7<br>Tina         | 51<br>Sb<br>121,8<br>Antimon      | 52<br>Te<br>127,6<br>Telluur    | 53<br>I<br>126,9<br>Jood         | 54<br>Xe<br>131,3<br>Kseoon   |                               |                      |   |                     |    |                      |
| 6   | 55<br>Cs<br>132,9<br>Tseesium  | 56<br>Ba<br>137,3<br>Baarium        | 57<br>La<br>138,9<br>Lantaan    | 58<br>Ce<br>140,1<br>Tseerium    | 59<br>Pr<br>140,9<br>Praseodüüm    | 60<br>Nd<br>144,2<br>Neodüüm   | 61<br>Pm<br>[145]<br>Promeetium   | 62<br>Sm<br>150,4<br>Samaarium     | 63<br>Eu<br>152,0<br>Euroopium    | 64<br>Gd<br>157,3<br>Gadolinium   | 65<br>Tb<br>158,9<br>Terbium    | 66<br>Dy<br>162,5<br>Disproosium | 67<br>Ho<br>164,9<br>Holmium     | 68<br>Er<br>167,3<br>Erbium       | 69<br>Tm<br>168,9<br>Tuulium      | 70<br>Yb<br>173,0<br>Üterbium   | 71<br>Lu<br>175,0<br>Luutsium    |                               |                               |                      |   |                     |    |                      |
| 7   | 87<br>Fr<br>[223]<br>Frantsium | 88<br>Ra<br>[226]<br>Raadium        | 89<br>Ac<br>[227]<br>Aktiinium  | 90<br>Th<br>[232]<br>Toorium     | 91<br>Pa<br>[231]<br>Protaktiinium | 92<br>U<br>[238]<br>Uraan      | 93<br>Np<br>[237]<br>Neptunium    | 94<br>Pu<br>[244]<br>Plutoonium    | 95<br>Am<br>[243]<br>Ameritsium   | 96<br>Cm<br>[247]<br>Kuurium      | 97<br>Bk<br>[247]<br>Berkeelium | 98<br>Cf<br>[251]<br>Kalifornium | 99<br>Es<br>[252]<br>Einsteinium | 100<br>Fm<br>[257]<br>Fermium     | 101<br>Md<br>[258]<br>Mendelevium | 102<br>No<br>[259]<br>Nobeelium | 103<br>Lr<br>[260]<br>Lauentsium |                               |                               |                      |   |                     |    |                      |
|     |                                | 104<br>Rf<br>[261]<br>Rutherfordium | 105<br>Db<br>[262]<br>Dubnium   | 106<br>Sg<br>[266]<br>Seaborgium | 107<br>Bh<br>[264]<br>Bohrium      | 108<br>Hs<br>[277]<br>Hassium  | 109<br>Mt<br>[268]<br>Meitneerium | 110<br>Ds<br>[271]<br>Darmstadtium | 111<br>Rg<br>[280]<br>Roentgenium | 112<br>Cn<br>[285]<br>Copernicium | 113<br>Nh<br>[285]<br>Nihoonium | 114<br>Fl<br>[285]<br>Flerovium  | 115<br>Mc<br>[285]<br>Moscovium  | 116<br>Lv<br>[285]<br>Livermorium | 117<br>Ts<br>[285]<br>Tennessium  | 118<br>Og<br>[285]<br>Ognessoon |                                  |                               |                               |                      |   |                     |    |                      |

Aktiivsus kasvab

Aktiivsus kasvab

Joonis 3. Elementide perioodilisustabel, kus on esile tõstetud siinses töös kasutatud metallid. Punase värviga on märgitud Grignardi reaktsioonis kasutatud metallid, rohelisega metallide reaktiivsuste testimise reaktsioonis kasutatud metallid.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> (Harno, 2023)

### 1.3. Halogeeniühendid ja saasteained

Saasteained ehk pollutandid on orgaanilised ained, mis on keskkonnas püsivad ja mis akumulereuvad elusorganismides ning on ohtlikud meie tervisele ja keskkonnale. Saasteained võib leida kõikjalt: veest, mullast, õhust ja mujalt. Keskkonnast tulenevad saasteained on keskkonda sattunud tahtlikult või kogemata. Tavaliselt satuvad need loodusesse inimeste tõttu. Saasteained on näiteks raskemetallid, dioksiinid, polükloreeritud bifenüülid ja halogeeniühendid. (Toiduliit, 2023)

Halogeeniühendid on ühendid, kus süsiniku aatom on seotud halogeeni aatomi või aatomitega (fluor, kloor, broom, jood) (joonis 4). Enamik neist on vedelikud või tahked ained, mõned üksikud ka gaasilised. Kuna halogeeniühendite vastastikmõju veega on peaaegu olematu, siis need ei moodusta vesiniksidemeid ja ei lahustu vees. Kõik need on veest raskemad ja kihistuvad seal kergesti. (Tuulmets, 2008)

Enamik halogeeniühendeid on mingil määral mürgised. Osa on väga toksilised ehk võivad põhjustada invaliidistumist ja isegi surma. Kui halogeeniühend on lenduv, siis on tal narkootiline toime. Organismis põhjustavad nad tugevaid kesknärvisüsteemi ja maksa kahjustusi. Nende toksilisus kasvab reas  $RF < RCl < RBr < RI$ . (Tuulmets, 2008, lk 54, 55)

Halogeeniühendeid kasutatakse tihti lahustitena, näiteks diklorometaan ( $CH_2Cl_2$ ), triklorometaan ehk kloroform ( $CHCl_3$ ), dikloroetaan ( $ClCH_2CH_2Cl$ ). Freoonid on üks halogeeniühendite liik ja neid kasutatakse vahtpolümeeride valmistamisel kui ka aerosooliballoonides propellaandina. Lisaks kasutatakse neid keemiliseks puhastuseks ja halotaani ( $CF_3CHBrCl$ ) inhalatsioonnarkoosiks. (Tuulmets, 2008, lk 63)



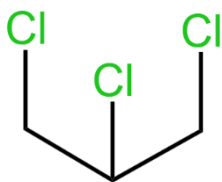
## Keemiliste elementide perioodilisustabel

| Keemiliste elementide perioodilisustabel   |                                   |                               |                                     |                                 |                                  |                                 |                                 |                                  |                                    |                                   |                                   |                                 |                                  |                                 |                                    |                                 |                                 |                               |                                 |                              |                                 |                                |                                |                                 |                              |                                 |                              |                             |                              |                               |                               |                              |                                   |                           |                                 |                                 |                                 |                              |                                 |                                  |                                  |                               |                                   |                                 |                                  |
|--|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| I A  | II A                              |                               | III B - VIII B                      |                                 |                                  |                                 |                                 |                                  |                                    |                                   |                                   |                                 | I B                              | II B                            |                                    | III A                           | IV A                            | V A                           | VI A                            | VII A                        | VIII A                          |                                |                                |                                 |                              |                                 |                              |                             |                              |                               |                               |                              |                                   |                           |                                 |                                 |                                 |                              |                                 |                                  |                                  |                               |                                   |                                 |                                  |
| 1<br>1,008<br>H<br>Vosnik  |                                   |                               |                                     |                                 |                                  |                                 |                                 |                                  |                                    |                                   |                                   |                                 |                                  |                                 | 5<br>10,81<br>B<br>Boor            | 6<br>12,01<br>C<br>Süsinik      | 7<br>14,01<br>N<br>Lämmastik    | 8<br>16,00<br>O<br>Hapnik     | 9<br>19,00<br>F<br>Fluur        | 10<br>20,18<br>Ne<br>Neon    |                                 |                                |                                |                                 |                              |                                 |                              |                             |                              |                               |                               |                              |                                   |                           |                                 |                                 |                                 |                              |                                 |                                  |                                  |                               |                                   |                                 |                                  |
| 3<br>6,941<br>Li<br>Litium   | 4<br>9,012<br>Be<br>Berüllium     |                               |                                     |                                 |                                  |                                 |                                 |                                  |                                    |                                   |                                   |                                 |                                  | 13<br>26,98<br>Al<br>Alumiinium | 14<br>28,09<br>Si<br>Räni          | 15<br>30,97<br>P<br>Fosfor      | 16<br>32,07<br>S<br>Väävel      | 17<br>35,45<br>Cl<br>Kloor    | 18<br>39,95<br>Ar<br>Argoon     |                              |                                 |                                |                                |                                 |                              |                                 |                              |                             |                              |                               |                               |                              |                                   |                           |                                 |                                 |                                 |                              |                                 |                                  |                                  |                               |                                   |                                 |                                  |
| 11<br>22,99<br>Na<br>Naatrium  | 12<br>24,31<br>Mg<br>Magneesium   | 21<br>44,96<br>Sc<br>Skandia  | 22<br>47,87<br>Ti<br>Titaan         | 23<br>50,94<br>V<br>Vanaadium   | 24<br>52,00<br>Cr<br>Kroom       | 25<br>54,94<br>Mn<br>Mangaan    | 26<br>55,85<br>Fe<br>Raud       | 27<br>58,93<br>Co<br>Koobalt     | 28<br>58,69<br>Ni<br>Nikkel        | 29<br>63,55<br>Cu<br>Vask         | 30<br>65,39<br>Zn<br>Tsink        | 31<br>69,72<br>Ga<br>Gallium    | 32<br>72,61<br>Ge<br>Gemaalium   | 33<br>74,92<br>As<br>Arseen     | 34<br>78,96<br>Se<br>Selen         | 35<br>79,90<br>Br<br>Broom      | 36<br>83,80<br>Kr<br>Kriptoon   |                               |                                 |                              |                                 |                                |                                |                                 |                              |                                 |                              |                             |                              |                               |                               |                              |                                   |                           |                                 |                                 |                                 |                              |                                 |                                  |                                  |                               |                                   |                                 |                                  |
| 37<br>85,47<br>Rb<br>Rubiidium   | 38<br>87,62<br>Sr<br>Strontsium   | 39<br>88,91<br>Y<br>Ütrium    | 40<br>91,22<br>Zr<br>Tsitkoonium    | 41<br>92,91<br>Nb<br>Niobium    | 42<br>95,94<br>Mo<br>Molibdeen   | 43<br>[98]<br>Tc<br>Tehneetsium | 44<br>101,1<br>Ru<br>Roodium    | 45<br>102,9<br>Rh<br>Roodium     | 46<br>106,4<br>Pd<br>Palaadium     | 47<br>107,9<br>Ag<br>Hõbe         | 48<br>112,4<br>Cd<br>Kaadmium     | 49<br>114,8<br>In<br>Indium     | 50<br>118,7<br>Sn<br>Tina        | 51<br>121,8<br>Sb<br>Antimon    | 52<br>127,6<br>Te<br>Telluur       | 53<br>126,9<br>I<br>Jood        | 54<br>131,3<br>Xe<br>Ksenoon    |                               |                                 |                              |                                 |                                |                                |                                 |                              |                                 |                              |                             |                              |                               |                               |                              |                                   |                           |                                 |                                 |                                 |                              |                                 |                                  |                                  |                               |                                   |                                 |                                  |
| 55<br>132,9<br>Cs<br>Tseesium  | 56<br>137,3<br>Ba<br>Baarium      | 57<br>138,9<br>La<br>Lantaan  | 72<br>178,5<br>Hf<br>Hafnium        | 73<br>180,9<br>Ta<br>Tantaal    | 74<br>183,8<br>W<br>Wolfram      | 75<br>186,2<br>Re<br>Reenium    | 76<br>190,2<br>Os<br>Osmium     | 77<br>192,2<br>Ir<br>Iridium     | 78<br>195,1<br>Pt<br>Plaatina      | 79<br>197,0<br>Au<br>Kuld         | 80<br>200,6<br>Hg<br>Elavhõbe     | 81<br>204,4<br>Tl<br>Tallium    | 82<br>207,2<br>Pb<br>Plü         | 83<br>209,0<br>Bi<br>Vismut     | 84<br>[209]<br>Po<br>Polonium      | 85<br>[210]<br>At<br>Astaat     | 86<br>[222]<br>Rn<br>Radon      |                               |                                 |                              |                                 |                                |                                |                                 |                              |                                 |                              |                             |                              |                               |                               |                              |                                   |                           |                                 |                                 |                                 |                              |                                 |                                  |                                  |                               |                                   |                                 |                                  |
| 87<br>[223]<br>Fr<br>Frantsium   | 88<br>[226]<br>Ra<br>Raadium      | 89<br>[227]<br>Ac<br>Aktinium | 104<br>[261]<br>Rf<br>Rutherfordium | 105<br>[262]<br>Db<br>Dubnium   | 106<br>[266]<br>Sg<br>Seaborgium | 107<br>[264]<br>Bh<br>Bohrium   | 108<br>[277]<br>Hs<br>Hassium   | 109<br>[268]<br>Mt<br>Meitnerium | 110<br>[271]<br>Ds<br>Darmstadtium | 111<br>[280]<br>Rg<br>Roentgenium | 112<br>[285]<br>Cn<br>Copernikum  | 113<br>[285]<br>Nh<br>Nihonium  | 114<br>[285]<br>Fl<br>Flerovium  | 115<br>[285]<br>Mc<br>Moscovium | 116<br>[285]<br>Lv<br>Livermoorium | 117<br>[285]<br>Ts<br>Tennessin | 118<br>[285]<br>Og<br>Oganesson |                               |                                 |                              |                                 |                                |                                |                                 |                              |                                 |                              |                             |                              |                               |                               |                              |                                   |                           |                                 |                                 |                                 |                              |                                 |                                  |                                  |                               |                                   |                                 |                                  |
| <table border="1"> <tr> <td>58<br/>140,1<br/>Ce<br/>Tseerium</td> <td>59<br/>140,9<br/>Pr<br/>Praseodüüm</td> <td>60<br/>144,2<br/>Nd<br/>Neodüüm</td> <td>61<br/>[145]<br/>Pm<br/>Promeetium</td> <td>62<br/>150,4<br/>Sm<br/>Samaarium</td> <td>63<br/>152,0<br/>Eu<br/>Euroopium</td> <td>64<br/>157,3<br/>Gd<br/>Gadolinium</td> <td>65<br/>158,9<br/>Tb<br/>Terbium</td> <td>66<br/>162,5<br/>Dy<br/>Düproosium</td> <td>67<br/>164,9<br/>Ho<br/>Holmium</td> <td>68<br/>167,3<br/>Er<br/>Erbium</td> <td>69<br/>168,9<br/>Tm<br/>Tuulium</td> <td>70<br/>173,0<br/>Yb<br/>Üterbium</td> <td>71<br/>175,0<br/>Lu<br/>Luutsium</td> </tr> <tr> <td>90<br/>[232]<br/>Th<br/>Toorium</td> <td>91<br/>[231]<br/>Pa<br/>Protaktinium</td> <td>92<br/>[238]<br/>U<br/>Uraan</td> <td>93<br/>[237]<br/>Np<br/>Neptuunium</td> <td>94<br/>[244]<br/>Pu<br/>Plutoonium</td> <td>95<br/>[243]<br/>Am<br/>Ameritsium</td> <td>96<br/>[247]<br/>Cm<br/>Kuorium</td> <td>97<br/>[247]<br/>Bk<br/>Berkeelium</td> <td>98<br/>[251]<br/>Cf<br/>Kalifornium</td> <td>99<br/>[252]<br/>Es<br/>Einsteinium</td> <td>100<br/>[257]<br/>Fm<br/>Fermium</td> <td>101<br/>[258]<br/>Md<br/>Mendelevium</td> <td>102<br/>[259]<br/>No<br/>Nobeelium</td> <td>103<br/>[260]<br/>Lr<br/>Lawrensium</td> </tr> </table> |                                   |                               |                                     |                                 |                                  |                                 |                                 |                                  |                                    |                                   |                                   |                                 |                                  |                                 |                                    |                                 |                                 | 58<br>140,1<br>Ce<br>Tseerium | 59<br>140,9<br>Pr<br>Praseodüüm | 60<br>144,2<br>Nd<br>Neodüüm | 61<br>[145]<br>Pm<br>Promeetium | 62<br>150,4<br>Sm<br>Samaarium | 63<br>152,0<br>Eu<br>Euroopium | 64<br>157,3<br>Gd<br>Gadolinium | 65<br>158,9<br>Tb<br>Terbium | 66<br>162,5<br>Dy<br>Düproosium | 67<br>164,9<br>Ho<br>Holmium | 68<br>167,3<br>Er<br>Erbium | 69<br>168,9<br>Tm<br>Tuulium | 70<br>173,0<br>Yb<br>Üterbium | 71<br>175,0<br>Lu<br>Luutsium | 90<br>[232]<br>Th<br>Toorium | 91<br>[231]<br>Pa<br>Protaktinium | 92<br>[238]<br>U<br>Uraan | 93<br>[237]<br>Np<br>Neptuunium | 94<br>[244]<br>Pu<br>Plutoonium | 95<br>[243]<br>Am<br>Ameritsium | 96<br>[247]<br>Cm<br>Kuorium | 97<br>[247]<br>Bk<br>Berkeelium | 98<br>[251]<br>Cf<br>Kalifornium | 99<br>[252]<br>Es<br>Einsteinium | 100<br>[257]<br>Fm<br>Fermium | 101<br>[258]<br>Md<br>Mendelevium | 102<br>[259]<br>No<br>Nobeelium | 103<br>[260]<br>Lr<br>Lawrensium |
| 58<br>140,1<br>Ce<br>Tseerium  | 59<br>140,9<br>Pr<br>Praseodüüm   | 60<br>144,2<br>Nd<br>Neodüüm  | 61<br>[145]<br>Pm<br>Promeetium     | 62<br>150,4<br>Sm<br>Samaarium  | 63<br>152,0<br>Eu<br>Euroopium   | 64<br>157,3<br>Gd<br>Gadolinium | 65<br>158,9<br>Tb<br>Terbium    | 66<br>162,5<br>Dy<br>Düproosium  | 67<br>164,9<br>Ho<br>Holmium       | 68<br>167,3<br>Er<br>Erbium       | 69<br>168,9<br>Tm<br>Tuulium      | 70<br>173,0<br>Yb<br>Üterbium   | 71<br>175,0<br>Lu<br>Luutsium    |                                 |                                    |                                 |                                 |                               |                                 |                              |                                 |                                |                                |                                 |                              |                                 |                              |                             |                              |                               |                               |                              |                                   |                           |                                 |                                 |                                 |                              |                                 |                                  |                                  |                               |                                   |                                 |                                  |
| 90<br>[232]<br>Th<br>Toorium   | 91<br>[231]<br>Pa<br>Protaktinium | 92<br>[238]<br>U<br>Uraan     | 93<br>[237]<br>Np<br>Neptuunium     | 94<br>[244]<br>Pu<br>Plutoonium | 95<br>[243]<br>Am<br>Ameritsium  | 96<br>[247]<br>Cm<br>Kuorium    | 97<br>[247]<br>Bk<br>Berkeelium | 98<br>[251]<br>Cf<br>Kalifornium | 99<br>[252]<br>Es<br>Einsteinium   | 100<br>[257]<br>Fm<br>Fermium     | 101<br>[258]<br>Md<br>Mendelevium | 102<br>[259]<br>No<br>Nobeelium | 103<br>[260]<br>Lr<br>Lawrensium |                                 |                                    |                                 |                                 |                               |                                 |                              |                                 |                                |                                |                                 |                              |                                 |                              |                             |                              |                               |                               |                              |                                   |                           |                                 |                                 |                                 |                              |                                 |                                  |                                  |                               |                                   |                                 |                                  |

Joonis 4. Perioodilisustabel, kus punase värviga on välja toodud halogeenid.<sup>3</sup>

Triklorodifenüültrikloroetaan (DDT) on üks tuntumaid halogeenühendeid. See on elusloodusele väga ohtlik. Seda kasutati teise maailmasõja ajal putukatõrjena. Eelmisel sajandil paisati triklorodifenüültrikloroetaani loodusesse üle 50 miljoni tonni. Rahvusvaheline Eluslooduse Fond võitleb selle keelustamise eest, aga Ülemaailme Tervishoiuorganisatsioon soovib, et see jääks legaalseks, sest see on kõige tõhusam viis hoida kontrolli all sääski, kes levitavad malaariat, millesse sureb iga aasta 2,7 miljonit inimest. (Tuulmets, 2008, lk 64, 65)

Üks paljudest inimesele kahjulikest saasteainetest on 1,2,3-trikloropropaan ehk TCP (vt joonis 5).



Joonis 5. Trikloropropaani struktuurivalem.

TCP on vees vähelahustuv ja sellest raskem läbipaistev vedelik, mis satub joogivette veepuhastusjaamadest. Kuna TCP on väga püsiv halogeeni aatomeid sisaldav aine, on teda üpris raske joogiveest eemaldada ilma joogivett mingi muu kemikaaliga saastamata. Kõige levinumad viisid on: deklorimine, adsorbentide kasutamine, TCP keemiline redutseerimine ja osoneerimine. Need protsessid on küll leidnud palju edu TCP veest eemaldamisega, kuid on kallid ja võivad suure tõenäosusega kaasata suuremaid probleeme joogiveele. (Sarathay et al., 2010, lk 787)

<sup>3</sup> (Harno, 2023)

TCP oli levinud värvi ja lakieemaldajana, lahustina keemiatööstuses ning põllumajanduses mulla fumigandina (Kielhorn *et al.*, 2003). Fumigeerimine on mikroorganismide tapmine gaasiliste ainete pihustamisega, täites teatud ruumi täielikult mürkainega. Seda kasutatakse mikroorganismide eemaldamiseks hoonetest, viljasaagist, mullast ja toodete müümisel, et ära hoida bakterite levikut. Tänu tema tugevale bakterivastasele mõjule leidis ta laialdast kasutust põllumajanduses 1940. aastatel Ameerikas. (Sarathay *et al.*, 2010, lk 787)

TCP mõjud inim- ja teistele organismile on kahjulikud. 1990. aastatel avastati, et TCP on kantserogeenne. TCP-ga on võimalik kokku puutuda mitmetel erinevatel viisidel: selle auru sisse hingates, kontaktis nahaga ja selle sisse söömisega. Peale 15-minutilist kokkupuudet TCP-ga kontsentratsioonil  $610 \text{ mg/m}^3$  võib tekkida silmade ja kurgu ärritus ning lihaste koordinatsiooni häireid. Pikaajaline kokkupuude võib muuta isiku kehakaalu ja neerude töövõimet. (Kielhorn *et al.*, 2003, lk 22)

Tänapäeval on suured probleemid TCP põhjavekke imbumisega California osariigis, kust see imbus joogivekke 20. sajandi keskpaigas tööstusrajoonidest ja põldudelt. 1,2,3-trikloropropani leidub peamiselt õhus ja vees. Teatatud 1,2,3-trikloropropani kontsentratsioonid välisõhus USA-s ja Euroopas jäävad vahemikku tuvastamata kuni  $0,4 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ . Euroopa jõgedes on kontsentratsioonid vahemikus tuvastamata kuni  $2,2 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ . (Kielhorn *et al.*, 2003, lk 4)

### **1.3.1. Mürgiste ainete hävitamine**

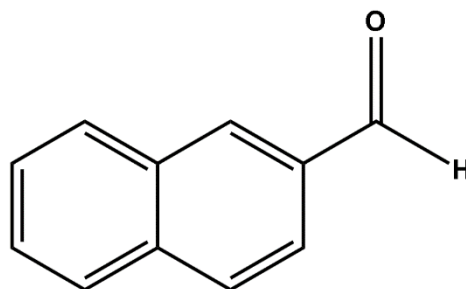
Tänu suuremale teadlikkusele ja arusaamisele ohtlike kemikaalide mõjust inimese tervisele ja keskkonnale, on välja töötatud ohutud võimalused toksiliste ainete tõhusaks hävitamiseks. Nende kõrge toksilisuse ja püsivuse tõttu on halogeenitud orgaanilised ühendid ja teised kloororgaanilised pestitsiidid, nagu DDT, väga murettekitavad. Varem hävitati nad keemiliste reaktsioonidega, kus kasutati kõrget temperatuuri. Sellega võivad kaasnedä soovimatud toksilised jäätmed või kõrvalsaadused, millega võib kaasnedä oht keskkonnale ja inimese tervisele. (Johnson, 1994, lk 223)

Sellepärast töötati välja mehhanokeemilised reaktsioonid, kus kasutatakse madalat ehk toatemperatuuri. Seal jahvatatakse toksiline ühend sobiva reagentiga kinnises kapslis. Selliste keemiliste reaktsioonide lähteained lagundavad kogu molekuli või ründavad ainult halogeeni.

## **1.4. Aldehüüdid**

Siinses uurimistöös kasutati reaktsioonides aldehüüdi. Aldehüüdid on ühendid, kus ahela otsas on karbonüülne hapnik ja vesinik. Üldvalem on  $\text{R-CHO}$ . Aldehüüdid on keemiliselt väga aktiivsed ja selle tõttu kasutatakse neid tihti reaktsioonide lähteainetena. (Liiv, 2018, lk 172). Aldehüüdide keemistemperatuurid on madalamad, kui sama ahela pikkusega alkoholil, sest

aldehüüdrühm moodustab nõrgemaid vesiniksidemeid kui hüdroksüülrühm. Kuna aldehüüdid ei anna tugevaid vesiniksidemeid, siis ei lahustu need ka vees. Aldehüüde on võimalik saada alkoholide oksüdeerumisel. Enamus aldehüüde on vedelad. Üks aldehüüdide esindajatest on 2-naftaldehüüd (vt joonis 6), mida kasutatakse tablettide, fotokemikaalide, värvide ja teiste orgaaniliste ühendite sünteesil. (Tuulmets, 2013: 5)



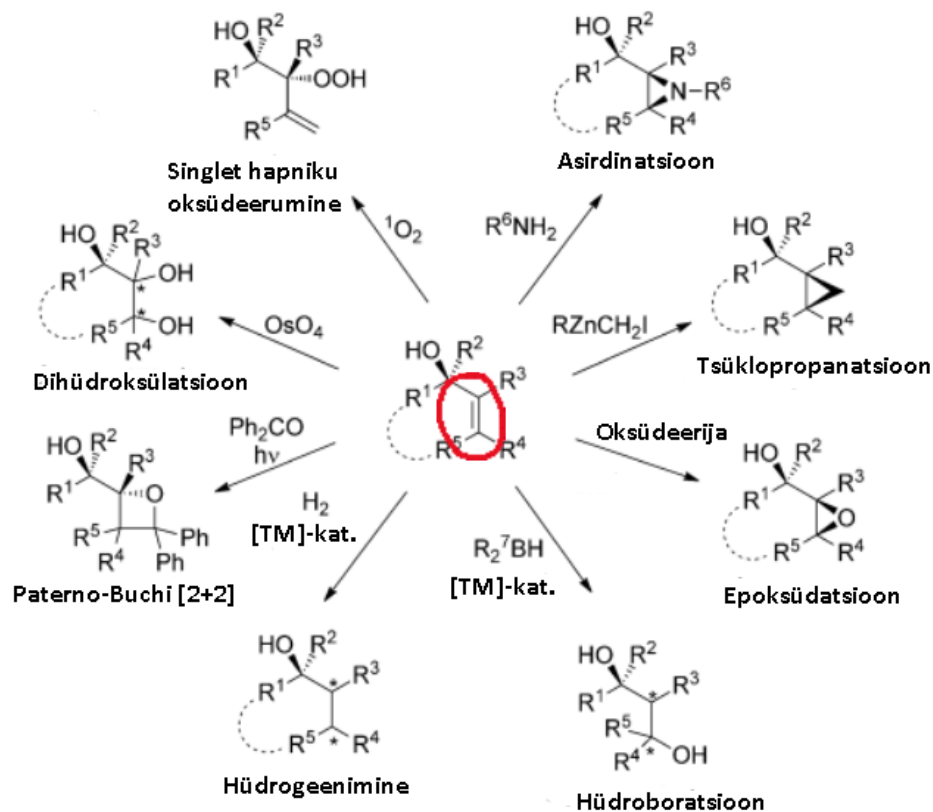
Joonis 6. 2-naftaldehüüd

### 1.5. Platvormkemikaalid – allüülalkoholid

Platvormkemikaal on ühend, mida saab hõlpsalt muuta erinevateks uuteks orgaanilisteks ühenditeks, eelistatud on need, mille tootmishind on odav. Lisaks peab see ühend võimaldama laia kasutust suure lisaväärtusega lõpp-produktides, näiteks ravimitööstuses, keemiatööstuses ja materjalide tootmisel. (Bomtempo *et al.*, 2017, lk 3–6)

Allüülalkoholid on orgaanilised ühendid, mis koosnevad allüülrühmast, mis sisaldavad allüül- ja hüdroksüülrühma. Need on olulised vaheühendid orgaanilistes sünteesides, peamiselt seetõttu, et neid saab kergesti muuta teisteks kasulikeks ühenditeks, seega võib neid vaadelda platvormkemikaalidena. Näiteks on osa allüülalkohole kasutusel vererõhku alandavate rohtude ja antidepressantide tootmisel. Lisaks saab neid kasutada mitmete hormoonide, sealhulgas suguhormoonide, sünteesimisel. (Bomtempo *et al.*, 2017, lk 3–6)

Allüülalkoholid on olulised vaheühendid orgaanilistes sünteesides, sest neid saab kergesti muuta teisteks kasulikeks ühenditeks kasutades süsinik-süsinik sideme loomist. Lisaks on palju võimalusi nende funktsionaalrühmade muundamiseks. Kui tegemist on allüülalkoholi optiliselt puhta isomeeriga, siis võivad need anda väga diastereoselektiivseid reaktsioone ning neid saab kasutada kuni kolme järjestikuse stereotsentriga ühendi loomiseks. Paljudes sellistes muundamistes käitub alkohol katalüsaatoriga kompleksi moodustava rühmana ja tagab reaktsioonis kõrge selektiivsuse. Näiteks saab allüülalkohole rakendada asiridineerimise, Simmons-Smithi tüüpi tsüklopropaneerimise, epoksüdeerimise, hüdrogeenimise, Paterno-Buchi reaktsioonis, dihüdroksüleerimise reaktsioonis (joonis 7). (Lumbroso *et al.*, 2013, lk 2)



Joonis 7. Sekundaarsete ja tertsiaarsete allüülalkoholide muundamisreaktsioonid.<sup>4</sup>

## 1.6. Mehhanokeemia

Keemiline reaktsioon on lihtsustatud vaates keemilise sideme energia ülekandmine ühelt ühendilt teisele, mille käigus nii lõhutakse kui ka tekitatakse uusi sidemeid. Mehhanokeemia on keemilise reaktsiooni sooritamine mehaaniliste jõudude kasutamisel. (Howard *et al.*, 2018)

Mehhanokeemiat on kasutatud juba ammustel aegadel, rakendades näiteks uhmerdamist, ilma et seda protsessi oleks mehhanokeemiaks nimetatud. Esimesed reaktsioonid toimusid juhuslikul lihvimisel ja hõõrumisel. Mehhanokeemiat ei peetud märkimisväärseks teaduseks kuni 19. sajandi lõpuni, kui seda hakkas uurima Matthew Carey Lea. Teda tuntakse, kui üht esimest mehhanokeemia uurijat ja praktiseerijat. (Cansler *et al.*, 2021)

Lea keskendus 19. sajandi levinud arusaamale, et keemilisi muutusi ei saa tekitada „mehaanilise impulsi“ abil. Lea võttis selle artikli jaoks kasutusele füüsikalise keemiku Wilhelm Ostwaldi leiutatud sõna: mehhanokeemia. (Wilhelm Ostwald õppis Tartu (Dorpati) Ülikoolis, kus alustatud töö eest ta ka hiljem Nobeli preemia sai.) Sellega avaldas Lea teadusartikli, millega ründas 17 materjali, näidates oma väikse uhmri ja nuiaga, et mehhaanilise jõu abil lagunesid osad materjalid samamoodi nagu kuumutamisel, vahel isegi palju efektiivsemalt. (Cansler, 2021)

<sup>4</sup> (Lumbroso *et al.*, 2013)

Varasemaid mehhanokeemilisi reaktsioone tehti nuia ja uhmriga (joonis 8, parempoolne paneel). Sellel meetodil oli palju miinuseid: kui teha reaktsioone mitu korda, tulid erinevad tulemused ning üle paari minuti järjest oli raske uhmerdada. Need probleemid lahendas elektriline kuulveski (joonis 8, vasakpoolne paneel). (Takacs, 2013)



Joonis 8. Elektriline kuulveski (Tallinna Tehnikaülikooli laboris, Jaagup Kuuskla foto) ning uhmer ja nui<sup>5</sup>.

Elektriline kuulveski (joonis 8; lisa 4) kasutab väikest kuuli, mis liigub kapslis kiiresti edasi-tagasi, mõjutades reagente mehaanilise jõuga (lisa 2). Laboris kasutatakse automatiseeritud kuulveskeid, mis raputavad kapsleid ja tekitavad reaktsioone. Kapslid on reaktsiooninõud, kuhu sisse pannakse reaktsiooniks vajaminevad ained ja jahvatuskuulid.

Viimasel ajal on avastatud, et mehaanilise energiaga on võimalik kontrollida ja tõsta soovitud keemiliste reaktsioonide aktiivsust ja toodetud produkti hulka. Mehhanokeemia sai uuesti populaarseks, sest leiti meetodid mehhanokeemiliste reaktsioonide jälgimiseks ja analüüsiks, lisaks muutus väga oluliseks rohelisemate ehk keskkonnasäästlikumate meetodite kasutuselevõtt. Hiljuti näidati, et tuntud ravimi toimeaine nitrofurantoiini lahustipõhise meetodi asendamine mehhanokeemilise sünteisiga aitab vähendada nii CO<sub>2</sub> jalajälge, vältida ökotoksiliste reagentide kasutamist, kui ka alandada protsessi hinda. (J.-L. Do, 2017)

Mehhanokeemilised reaktsioonid on ka tõhusamad energia ülekandmisega ehk reaktsioonid toimuvad kiiremini ja kontrollitumalt kui tavalised lahustes reaktsioonid. Saab vältida reaktsioonisegude kuumutamist kõrgetele temperatuuridele ning vältida teatud reaktsioonides ohtlike lisaainete või katalüsaatoreid. Veel on mehhanokeemia populaarsust kogunud tänu oma väiksemale massi-intensiivsusele, mis aitab vähendada CO<sub>2</sub> jalajälge ning on seega loodussäästlikum, sest selle jaoks pole vaja kasutada suuri lahuse hulka. Muidugi ei ole kõik reaktsioonid paremad, kui neid mehhanokeemiliselt teha. Mehhanokeemial on suur eelis, kui soovetakse reaktsioone läbi viia ühenditega, mis ei lahustu samas lahustis, kus lahusti

---

<sup>5</sup> (Umami, 2022)

molekulid reageerivad ise või konkureerivad reaktsioonides, tekitades interaktsioone eesmärkreaktsioonis osalevate funktsionaalrühmadega. Lisaks tekib lahuse-põhises keemias vältimatu vajadus eemaldada produktid lahustitest, seda on mehhanokeemias võimalik vältida. Mehhanokeemia kasv on andnud uusi võimalusi keemilisteks reaktsioonideks, toimuda saavad reaktsioonid, mida on varem peetud võimatuteks, näiteks ravimite süntees. (Galant *et al.*, 2022)

Mehhanokeemias toimuvad reaktsioonid tahkete ainete vahel ning vedelik-assisteeritud jahvatamine (ingl LAG, *liquid assisted grinding*) aitab tõhustada orgaaniliste ühendite vahel toimuvaid reaktsioone. Mehhanokeemilise reaktsiooni keskkonda saab muuta, kui lisada väike kogus teatud mittereageerivat vedelikku. Lisatud destilleeritud vee või muu orgaanilise lahusti hulka iseloomustatakse parameetriga  $\eta$  ( $\mu\text{L}/\text{mg}$ ), mis on vedeliku ruumala ja kapslisse lisatud tahke aine massi suhe. Tänu LAG-ile on võimalik mõjutada reagentide aktiivsust ning seeläbi reguleerida reaktsiooni kiirust ja soovitud ühendi tekkimist. (Howard *et al.*, 2018)

## 2. TÖÖ KÄIK JA REAKTSIOONIDE ANDMED

### 2.1. Metallide reaktiivsuse testimine

Testiti erinevate metallide reageerimist veega metallitükkide vette lisamisega.

Magneesiumi vette panemisel jäi metallitükk anuma põhja ning midagi erilist ei juhtunud. Metall ja vee vaheline reaktsioon oli aeglane ja mõne ajaga oli magneesiumi tükk kadunud.

Kaltsiumi lõikamine skalpelliga oli raske. Metallilise kaltsiumi vette lisamisel metallitükk uppus ja selle ümber tekkisid vähesed mullid, mis veepinnale kerkisid. Reaktsioon oli mõnevõrra jõulisem kui magneesiumi oma.

Liitiumi lõikamine oli sujuv ja lihtne, eriti skalpelliga. Liitiumi vette panemisel jäi metallitükk veepinnale ja hakkas ringi liikuma. Tekkisid ka mullid metallitüki ümber. Mõne aja pärast läks metallitükk ka põlema.

Naatriumi lõikamine oli veelgi kergem kui liitiumi. Naatriumi vette panemisel metallitükk jäi veepinnale ja hakkas ringi liikuma. Tekkisid mullid. Mõne aja pärast metallitükk ka süttis.<sup>6</sup>

### 2.2. Mehhanokeemilises sünteesis vajaminevad vahendid

Mehhanokeemilised reaktsioonid tehti FTS-1000 kuulveskiga sagedusega 30Hz. Kasutati 14ml ZrO<sub>2</sub> (tsirkoonium(IV)oksiid) kaetud kapsleid ja 7mm läbimõõduga ZrO<sub>2</sub> kuule. Lisaks kasutati automaatpipette vedelike ruumala välja mõõtmiseks ja analüütilist kaalu ainete masside mõõtmiseks (vt lisa 3). Reaktsioonist lahustiga välja pestud ühend aurutati vaakumrotatsioonauritil (vt lisa 1).

### 2.3. Grignardi reaktsioon

Reaktsioonide teostamiseks arvutati välja vastavalt planeeritud reaktsiooni stöhiomeetria, kui palju vaja erinevaid aineid võiks minna.

Ained olid: 2-naftaldehüüd (ohutuskaart: (Sigma-Aldrich, 2023)), 1,2,3-trikloropropan (edaspidi TCP, ohutuskaart: (National Library of Medicine, 2023)), metall (kas indium, magneesium, alumiinium, mangaan või tsink), H<sub>2</sub>O või tetrahüdrofuraan (ehk lahusti) ja trifenüülmetaan (Sigma-Aldrich, 2023). Tahkete ainete kogused (2-naftaldehüüd, metallid) mõõdeti analüütilise kaaluga (täpsus 1 mg) ja vedelikud (TCP, lahusti) automaatpipetiga. Olenevalt vedeliku kogusest kasutati 0–20 µl või 20–200 µl mahuga gradueeritud automaatpipetti.

---

<sup>6</sup> Video leitav lingil: <https://photos.app.goo.gl/s7bn4XkieX3tHk2v8>

Kõik ained lisati korraga tsirkooniumoksiidist ( $ZrO_2$ ) kapslisse koos 3,1 g kaaluva  $ZrO_2$  kuuliga ning reaktsioonisegu jahvatati 30 Hz sagedusega kuulveskis üks tund. Peale reaktsiooni toimumist lisati musta/halli värvi reaktsioonisegule  $NH_4Cl$  küllastunud vesilahus ning ained kanti üle keeduklaasi, lisaks pesti jahvati kapslit dietüüleetriaga. Orgaanika ja vesifaasid lahutati jaotuslehtis ja eraldatud orgaanilisele faasile lisati veevaba  $Na_2SO_4$ , et eemaldada lahustist vesi. Kristallveega  $Na_2SO_4$  filtreeriti ja orgaaniline lahusti eraldati produktist vaakumdestillatsiooniga rotatsioonaurutil. Saadud toorprodukti analüüsiti õhukese kihi kromatograafiaga (TLC – Thin Layer Chromatography), et saada teada, kas lähteaine on kulunud ja kui palju on umbkaudselt produkti (1-(naftaleen-2-üül)but-3-en-1-ooli) tekkinud. Nii lähteaine kui ka produkti identifitseerimiseks kasutati laboris varem sünteesitud standardaineid. Lisaks tehti kõigi reaktsioonide toorproduktidest  $^1H$ -NMR (protoni tuumamagnetresonantsspektroskoopia) analüüs, mille abil määrati produktide saagised. Tekkinud produkti täpse koguse määramiseks kasutati sisestandardina 10–30 mg trifenüülmetaani (Sigma-Aldrich, 2023), mis lisati reaktsioonisegudesse enne jahvatamist.

Mõnede reaktsioonide puhul kasutati orgaanilise lahustina deutereeritud (ehk raske vesinikuga on asendatud teised tavavesinikud) kloroformi, mis filtriti läbi tseoliidi enne  $^1H$ -NMR analüüsi teostamist. Kogu eksperiment (reaktsioon ja toorprodukti eraldamine) kestis keskmiselt 2 tundi. Reaktsioonide teostamist juhendas Tallinna Tehnikaülikooli doktorant-nooremteadur Jagadeesh Varma Nallaparaju.



## 2.4. Läviviidud reaktsioonide andmed

Tabel 1. Esimeses reaktsioonis kasutatud ained ja kogused.

| Materjalid              | Molaarmass<br>(g/mol) | Kogus  | Moolid<br>(mmol) | Ekvivalent |
|-------------------------|-----------------------|--------|------------------|------------|
| 2-naftaldehüüd          | 156,18                | 100 mg | 0,64             | 1          |
| TCP<br>(trikloropropan) | 147,49                | 67 µl  | 0,64             | 1          |
| In (indium)             | 114,81                | 364 mg | 3,17             | 5          |
| H <sub>2</sub> O (vesi) | 18                    | 116 µl | 6,4              | 10         |
| η = 0,39 µl/mg          |                       |        |                  |            |
| Saagis: < 20%           |                       |        |                  |            |

Tabel 2. Teises reaktsioonis kasutatud ained ja kogused

| Materjalid               | Molaarmass<br>(g/mol) | Kogus   | Moolid<br>(mmol) | Ekvivalent |
|--------------------------|-----------------------|---------|------------------|------------|
| 2-naftaldehüüd           | 156,18                | 25 mg   | 0,16             | 1          |
| TCP<br>(trikloropropan)  | 147,49                | 16.9 µl | 0,16             | 1          |
| In (indium)              | 114,818               | 100 mg  | 0,87             | 5          |
| H <sub>2</sub> O (vesi)  | 18                    | 28 µl   | 1,56             | 10         |
| TPM<br>(trifenüülmetaan) | 244,3                 | 21 mg   | 0,1              |            |
| η = 0,30 µl/mg           |                       |         |                  |            |
| Saagis: 40%              |                       |         |                  |            |

Tabel 3. Kolmandas reaktsioonis kasutatud ained ja kogused

| Materjalid                   | Molaarmass<br>(g/mol) | Kogus   | Moolid<br>(mmol) | Ekvivalent |
|------------------------------|-----------------------|---------|------------------|------------|
| 2-naftaldehüüd               | 156,18                | 25 mg   | 0,16             | 1          |
| TCP<br>(trikloropropaan)     | 147,49                | 16,9 µl | 0,16             | 1          |
| In (Indium)                  | 114,818               | 100 mg  | 0,87             | 5          |
| H <sub>2</sub> O (vesi)      | 18                    | 0       | 0                | 0          |
| TPM<br>(trifenüülmetaan)     | 244,3                 | 23 mg   | 0,1              |            |
| $\eta = 0,11 \mu\text{l/mg}$ |                       |         |                  |            |
| Saagis: < 5%                 |                       |         |                  |            |

Tabel 4. Neljandas reaktsioonis kasutatud ained ja kogused

| Materjalid                   | Molaarmass<br>(g/mol) | Kogus  | Moolid<br>(mmol) | Ekvivalent |
|------------------------------|-----------------------|--------|------------------|------------|
| 2-naftaldehüüd               | 156,18                | 200 mg | 1,28             | 1          |
| TCP<br>(trikloropropaan)     | 147,49                | 136 µl | 1,28             | 1          |
| Zn (tsink)                   | 65,39                 | 419 mg | 6,4              | 5          |
| H <sub>2</sub> O (vesi)      | 18                    | 309 µl | 17,17            | 13         |
| TPM<br>(trifenüülmetaan)     | 244,3                 | 22 mg  | 0,09             |            |
| $\eta = 0,69 \mu\text{l/mg}$ |                       |        |                  |            |
| Saagis: 0%                   |                       |        |                  |            |

Tabel 5. Viiendas reaktsioonis kasutatud ained ja kogused

| Materjalid                | Molaarmass<br>(g/mol) | Kogus  | Moolid<br>(mmol) | Ekvivalent |
|---------------------------|-----------------------|--------|------------------|------------|
| 2-naftaldehüüd            | 156,18                | 200 mg | 1,28             | 1          |
| TCP<br>(trikloropropan)   | 147,49                | 136 µl | 1,28             | 1          |
| Zn (tsink)                | 65,39                 | 418 mg | 6,4              | 5          |
| THF<br>(tetrahüdrofuraan) | 72,11                 | 311 µl | 3,8              | 3          |
| TPM<br>(trifenüülmetaan)  | 244,3                 | 20 mg  | 0,1              |            |
| η = 0,70 µl/mg            |                       |        |                  |            |
| Saagis: < 5%              |                       |        |                  |            |

Tabel 6. Kuuendas reaktsioonis kasutatud ained ja kogused

| Materjalid                | Molaarmass<br>(g/mol) | Kogus  | Moolid<br>(mmol) | Ekvivalent |
|---------------------------|-----------------------|--------|------------------|------------|
| 2-naftaldehüüd            | 156,18                | 200 mg | 1,28             | 1          |
| TCP (trikloropropan)      | 147,49                | 136 µl | 1,28             | 1          |
| Mg (magneesium)           | 24,30                 | 69 mg  | 2,84             | 2          |
| THF<br>(tetrahüdrofuraan) | 72,11                 | 311 µl | 3,8              | 3          |
| TPM<br>(trifenüülmetaan)  | 244,3                 | 20 mg  | 0,1              |            |
| η = 1,55 µl/mg            |                       |        |                  |            |
| Saagis: 74%               |                       |        |                  |            |

Tabel 7. Seitsmendast reaktsioonis kasutatud ained ja kogused

| Materjalid                | Molaarmass<br>(g/mol) | Kogus  | Moolid<br>(mmol) | Ekvivalent |
|---------------------------|-----------------------|--------|------------------|------------|
| 2-naftaldehüüd            | 156,18                | 200 mg | 1,28             | 1          |
| TCP<br>(trikloropropan)   | 147,49                | 136 µl | 1,28             | 1          |
| Al (alumiinium)           | 26,98                 | 172 mg | 6,4              | 5          |
| THF<br>(tetrahüdrofuraan) | 72,11                 | 331 µl | 3,8              | 3          |
| TPM<br>(trifenüülmetaan)  | 244,3                 | 12 mg  | 0,05             |            |
| η = 1,22 µl/mg            |                       |        |                  |            |
| Saagis: 0%                |                       |        |                  |            |

Tabel 8. Kaheksandas reaktsioonis kasutatud ained ja kogused

| Materjalid                | Molaarmass<br>(g/mol) | Kogus  | Moolid<br>(mmol) | Ekvivalent |
|---------------------------|-----------------------|--------|------------------|------------|
| 2-naftaldehüüd            | 156,18                | 200 mg | 1,28             | 1          |
| TCP<br>(trikloropropan)   | 147,49                | 136 µl | 1,28             | 1          |
| Mn (mangaan)              | 54,93                 | 351 mg | 6,4              | 5          |
| THF<br>(tetrahüdrofuraan) | 72,11                 | 331 µl | 3,8              | 3          |
| TPM<br>(trifenüülmetaan)  | 244,3                 | 32 mg  | 0,13             |            |
| η = 0,80 µl/mg            |                       |        |                  |            |
| Saagis: 0%                |                       |        |                  |            |

### 3. TULEMUSED JA ARUTELU

#### 3.1. Metallide reaktsioonid veega

Erinevaid (I ja II A rühma) metallide reaktiivsust testiti nende reaktsioonil veega ja nähti selgeid erinevusi. Magneesium reageeris veega väga aeglaselt (joonis 9), tekitades anuma põhja õhukese magneesiumhüdroksiidi kihi.



Joonis 9. Magneesiumi reaktsioon veega.

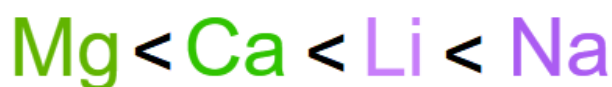
Kaltsiumiga reaktsioon oli intensiivne ning tekkisid  $\text{H}_2$  mullid. Reaktsiooni käigus tekkis vees halvasti lahustuv kaltsiumhüdroksiid, mis muutis lahuse läbipaistmatuks. Kuna vette lisati indikaatorit, muutus lahus heleroosaks (vt lisa 7).

Liitiumi reageerimisel veega hakkas tükk metalli koheselt veeanumas ringi liikuma ja tekkisid suured  $\text{H}_2$  mullid metallitüki juurde. Viimasel hetkel metallitükk ka süttis ning põles erkse punase leegiga (vt lisa 6).

Viimasena katsetasime naatriumit (joonis 10). Naatriumi vette panemisel hakkas metall koheselt veega reageerima, mõne aja pärast ka süttis ja põles oranži leegiga (vt lisa 5).



Joonis 10. Naatriumi reaktsioon veega.



Joonis 11. Metallide reaktiivsusrida alustades kõige nõrgemast.

Leekide värvuse erinevus on tingitud erinevusest metalli elektronide konfiguratsioonis, metallid ergastuvad põlemisel ning kuna nende aatomabsorptsiooni spektrid on samuti erinevad, see väljendub erinevas leegi värvuses. (Web Exhibits, 2023)

Reaktsioonide käigus oli selgelt näha metallide reaktiivsust. Kõige nõrgem oli magneesium, siis kaltsium, järgmiseks liitium ja kõige võimsama reaktsiooniga oli naatrium (joonis 11). Neid tulemusi oli võimalik ette arvata vaadates metallide asukohta perioodilisustabelis (vt joonis 3).

Magneesium (lühendiga Mg) on IIA rühma metall, mis asub perioodilisustabelis 12. kohal. Ta on pehme, plastiline ja hõbedase läikega ning veest raskem. Magneesium on küllaltki reageeriv metall. Tavatingimustes reageerib magneesium õhuga tekitades õhukese magneesiumoksiidi kihi, mis takistab hapniku edasi reageerimist ülejäänud magneesiumiga. Magneesiumi reaktsioon veega oleneb vee temperatuurist. Külma veega reageerides on reaktsioon väga aeglane, sest tekkiv magneesiumhüdroksiid lahustub vees halvasti. Sooja veega reageerib magneesium valdavalt rahulikult, eraldades vesinikgaasi.

Kaltsium (lühendiga Ca) on IIA rühma metall, mis asub perioodilisustabelis 20. kohal. Ta on hõbedase läikega ning keskmise kõvadusega ehk pehmem kui raud ja kõvem kui naatrium. Ca reageerib külma veega küllaltki aeglaselt, aga kui vett soojendada läheb reaktsioon intensiivsemaks. Kaltsium põleb oranži leegiga.

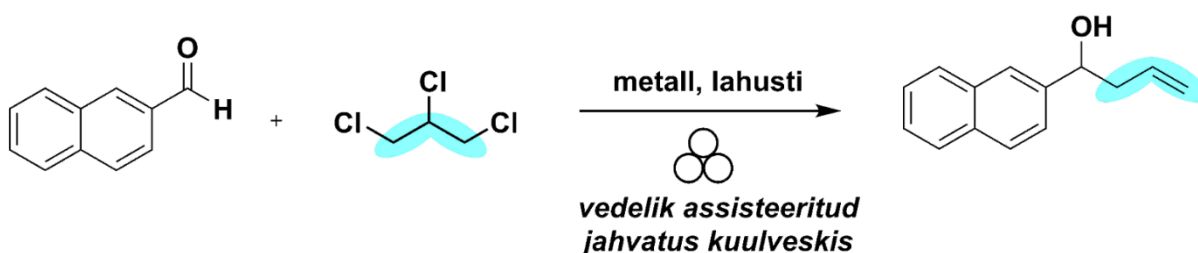
Naatrium (lühendiga Na) on IA rühma metall, mis asub perioodilisustabelis 11. kohal. Ta on hõbedase läikega, veest kergem ja pehme metall. Külma veega reageerib naatrium üsnagi intensiivselt ja kui vee temperatuuri tõsta, toimub plahvatus. Põleb oranži leegiga.

Liitium (lühendiga Li) on IA rühma metall, mis asub perioodilisustabelis 3. kohal. Ta on hõbedase läikega veest kergem ja üpris pehme metall. Liitium reageerib ka külma veega hästi ja kuumas vees võib isegi plahvatada. Põleb punaka leegiga.

Vähem aktiivsete metallidega polnud mõtet reaktsioone teha, sest nad ei reageeri veega või reageerivad nii vähesel määral, et vaadelda ei oleks midagi olnud.

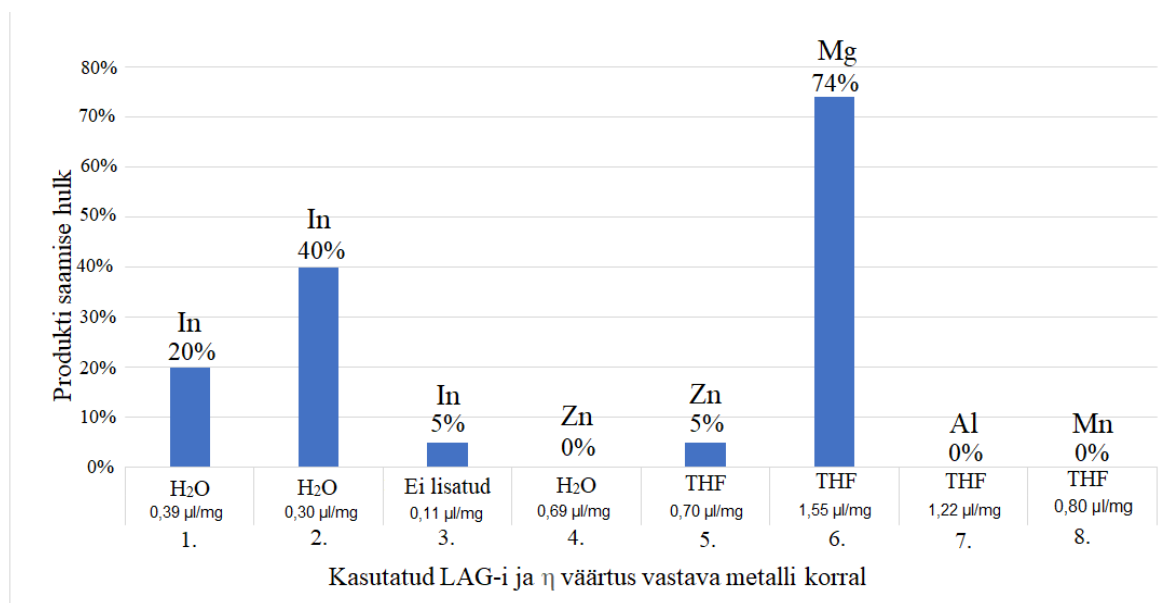
### 3.2. Mehhanokeemiline Grignardi reaktsioon trikloropropaniga

Mehhanokeemilise Grignardi reaktsiooni uurimisel testiti trikloropropani reaktsiooni 2-naftaldehüüdiga. Reaktsioonides uuriti erinevate metallide (Al, Mn, Mg, Zn) ja vedelik-assisteeritud lisandi (LAG), vee ja tetrahüdrofuraani (THF), mõju reaktsioonile (vt joonis 12).



Joonis 12. Mehhanokeemiaga uuritav reaktsioon.

Toome võrdlusesse produkti katalüüsimiseks kasutatud metallid ja nende efektiivsuse. Mangaani ja alumiiniumi kasutamisel ei tekkinud produkti üldse (tulbad 7 ja 8, joonisel 13). Tsingiga tekkis produkti vähesel määral (kuni 5%), kuid sedagi ainult siis, kui kasutati LAG-ina THF-i. Vett LAG-ina kasutades produkti ei tekkinud (tulbad 4 ja 5 joonisel 13).



Joonis 13. Produkti saamise hulk metalli, lahusti ja η-väärtuste võrdluses.

Indium oli üks parimaid ja suutis toota kolme reaktsiooni käigus 5% kuni 40% produkti, kasutades LAG-ina vett. Reaktsioonis 1, kus kasutati 100 mg naftaldehüüdi ja η oli 0.39 µL/mg, saadi soovitud produkti saagiseks 20%. Kui reaktsioon (nr 2) teostati neli korda väiksema 2-naftaldehüüdi kogusega (25 mg) ja suhteline vee hulk oli väiksem, η oli 0.3 µL/mg, saadi 40% saagist. Kolmandas reaktsioonis ei kasutatud üldse vee lisandit ja kogu vedelik pärines trikloropropanist, η oli 0,11 µL/mg, siis tekkis produkti ainult 5% (tulbad 1, 2 ja 3, joonis 13). Seega vesi oli vajalik, aga mõõdukas koguses.

Kuuendas reaktsioonis kasutati magneesiumi metalli ja LAG-ina THF-i. Nende ainetega suurendati produkti tootlikust ja saadi 74% soovitud produkti (tulb 6, joonis 13).

Magneesiumiga saadud parim tulemus on tõenäoliselt tingitud sellest, et teised kasutatud metallid on nõrgema reageerimisvõimega. Samas üks ühele veega reageerimise põhjal järeldusi teha ei saa. Näiteks indium ei reageeri veega peaaegu üldse, sellele vaatamata oli indium teine kõige parem metall produkti tootmiseks, olles parem kui teised võimekamad metallid, nagu tsink ja alumiinium. Selline tulemus on tõenäoliselt tingitud indiumi muude omaduste tõttu. Võib tekkida küsimus, et miks ei kasutatud produkti tootmiseks veelgi võimekamaid metalle nagu naatrium või kaalium, kui need pidavat olema veelgi paremad produkti tootmiseks? Sellele on lihtne seletus. Reaktsioon oleks õhku lennanud.

Töö käigus leidsime, et reaktsioonid, kus kasutasime lahustina THF-i saavutasid suurema koguse produkti, kui need, kus kasutati vett. Kuid ka siin leidub anomaaliaid. Indiumi ja veega tehtud reaktsioon (nr 2) saavutas teise parima tulemuse. Veelgi, THF-i kasutanud reaktsioonid tsingi, alumiiniumi ja mangaaniga kas ei suutnud üldse produkti toota või saavutasid väga väikest edu. Kuid kui vaadata reaktsioone tsingiga (nr 4 ja 5) oli näha, et THF-i sisaldav reaktsioon suutis toota 5% saagisega produkti. Seevastu vee juuresolekul tsingiga reaktsioon ei tootnud produkti üldse.

Kokkuvõtvalt võib järeldada, et saasteainest trikloropropanist on võimalik saada 70% saagisega platvormkemikaalina kasutatavat produkti, kui kasutada magneesiumi ja LAG lisandina THF-i.



## KOKKUVÕTE

Uurimistöö eesmärk oli leida efektiivne ja keskkonnasäästlik meetod levinud ja püsiva saasteaine trikloropropaani muutmiseks platvormkemikaaliks, täpsemalt homoallüülalkoholiks. Sünteesimeetod, mida selleks rakendada sooviti, oli lahustivaba Barbier'i tüüpi Grignardi reaktsioon.

Töö teoreetilises osas tutvustatakse metallide reaktiivsust, Grignardi reaktsiooni, mehhanokeemiat ja püsivaid saasteaineid. Eksperimentaalselt testiti erinevate metallide mõju trikloropropaani muundamisel homoallüülalkoholiks. Tulemuste arutelu peatükis võrreldakse erinevatel sünteesitingimustel saadud tulemusi ja antakse ülevaade parimast sünteesimeetodist.

Esimesele töös püstitatud uurimisküsimusele – milline metall on kõige sobivam Grignardi reaktsiooni teostamiseks mehhanokeemiat kasutades – saadi vastuseks magneesium. See selgus erinevate metallide tootlikkuse võrdluses. Teine uurimisküsimus, et milliste ainehulkade juures toimub mehhanokeemiline reaktsioon kõige paremini, osutus olema mitmetahuline. Reaktsioonis magneesiumiga, kus saavutati parim tulemus ja 74% saagis, oli kasutusel 200 mg lähtealdehüüdi ja lisatud jahvatust assisteeriva lahusti osakaal oli suhteliselt suur. Samas indiumi korral sõltus tulemus lähtealdehüüdi kogusest ja assisteeriva lahusti optimaalsest hulgast. Suurema või väiksema osakaalu korral saadi madalam saagis. Kolmandale uurimisküsimusele – kuidas saab kasutada Grignardi reaktsiooni mehhanokeemilises sünteesis – saadi vastuseks järgnev: tuleb trikloropropaani, 2-naftaldehüüdi, metalli ja assisteerivat vedelikku jahvatada kuulveskis. Parimad tulemused saadi kasutades reaktiivsemat metalli magneesiumi ja assisteeriva lahustina tetrahüdrofuraani. Paremusest teine tulemus saadi kasutades Grignardi reaktsioonis indiumit, mis on suhteliselt nõrga reageerimisvõimega metall, ja assisteeriva vedelikuna vett. Samas uuritud tingimuste vahelised erinevused on liiga suured, et teha ühest järeldust, vaja on teha rohkem katseid, et mõista paremini selle reaktsiooni olemust.

Edasiste uuringutega saaks testida veel erinevate metallide mõju Grignardi reaktsioonile. Ühtlasi saaks uurida erinevaid assisteerivaid vedelikke lisaks destilleeritud veele ja tetrahüdrofuraanile ning optimeerida vedeliku ja tahke aine suhet. Veelgi saaks täiustada antud uurimistööd, testides nt indiumit, kui kasutada assisteeriva vedelikuna tetrahüdrofuraani.

## RESUME

The goal of current research was to find effective and benign method to turn widely used and persistent pollutant trichloropropane to platform chemical, namely homoallyl alcohol. Method of choice for this purpose was Barbier-type Grignard reaction. This work consisted of theoretical and practical parts. In theoretical part we gave an overview of the reactivity of metals, Grignard reaction and persistent pollutants. Experimentally, influence of different metals on the reaction with trichloropropane was tested. In results and discussion section outcomes of the studied experiments were compared and the best conditions outlined.

The first question under study was: which metal is most suitable in mechanochemical conditions for Grignard reaction. It was found that the best metal was magnesium. Second question under study was which proportion of reagents are needed for the best performance. This turned out to be complex matter. The reaction with magnesium, which gave the best yield in 74%, utilized 200 mg of naftaldehyde and added liquid to assist grinding was tetrahydrofuran. In case of indium, yield was enhanced if water was used as an assisting liquid in optimal amount. Absence of water or its increased proportion decreased the yield. To third research question, how can Grignard reaction be utilized in mechanochemical synthesis, following answer was found: trichloropropane, naftaldehyde, metal and liquid assisted grinding should be utilized.

Further studies might be needed to disclose why with different metal different liquids are needed for Grignard reaction and whether reaction outcome could be even more improved.

## KASUTATUD ALLIKAD

- Bomtempo, J.-V., Alves, F. C., Oroski F. A. 2017. Developing new platform chemicals: what is required for a now bio-based molecule to become a platform chemical in the bioeconomy? *Faraday Discuss.*, lk 202, 213.
- Cansler, C., Turner R. 2021. Matthew Carey Lea and the Origins of Mechanochemistry. Kättesaadav: <https://www.sciencehistory.org/distillations/matthew-carey-lea-and-the-origins-of-mechanochemistry> (20.02.2023).
- Do, J.-L., Friščić, T. 2017. Chemistry 2.0: Developing a New, Solvent-Free System of Chemical Synthesis Based on Mechanochemistry. Kättesaadav: [https://www.researchgate.net/publication/319173055\\_Chemistry\\_20\\_Developing\\_a\\_New\\_Solvent-Free\\_System\\_of\\_Chemical\\_Synthesis\\_Based\\_on\\_Mechanochemistry](https://www.researchgate.net/publication/319173055_Chemistry_20_Developing_a_New_Solvent-Free_System_of_Chemical_Synthesis_Based_on_Mechanochemistry) (20.02.2023).
- Galant, Or, *et al.* 2022. Mechanochemistry Can Reduce Life Cycle Environmental Impacts of Manufacturing Active Pharmaceutical Ingredients. Kättesaadav: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssuschemeng.1c06434> (20.02.2023).
- Harno 2023. Periodilisustabel. Kättesaadav: <https://eis.ekk.edu.ee/eis/lahendamine/10426/showtool-10426/PERIOD1> (18.02.2023).
- Howard, J.,L., Cao, Q., Browne, D. L. 2018. Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: what can it offer?. Kättesaadav: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/sc/c7sc05371a> (20.02.2023).
- Johnson, J. 1994. Destruction of toxic materials. Kättesaadav: [https://livettu-my.sharepoint.com/personal/jnalla\\_ttu\\_ee/\\_layouts/15/onedrive.aspx?id=%2Fpersonal%2Fjnalla%5Fttu%5Fee%2FDocuments%2FAttachments%2FReference10%203%2Epdf&parent=%2Fpersonal%2Fjnalla%5Fttu%5Fee%2FDocuments%2FAttachments&ga=1](https://livettu-my.sharepoint.com/personal/jnalla_ttu_ee/_layouts/15/onedrive.aspx?id=%2Fpersonal%2Fjnalla%5Fttu%5Fee%2FDocuments%2FAttachments%2FReference10%203%2Epdf&parent=%2Fpersonal%2Fjnalla%5Fttu%5Fee%2FDocuments%2FAttachments&ga=1) (20.02.2023).
- Kielhorn, J., Könnecker G., Pohlenz-Michel C. 2003. 1,2,3-TRICHLOROPROPANE. Kättesaadav: [https://livettu-my.sharepoint.com/personal/jnalla\\_ttu\\_ee/\\_layouts/15/onedrive.aspx?id=%2Fpersonal%2Fjnalla%5Fttu%5Fee%2FDocuments%2FAttachments%2FReference%209%202%2Epdf&parent=%2Fpersonal%2Fjnalla%5Fttu%5Fee%2FDocuments%2FAttachments&ga=1](https://livettu-my.sharepoint.com/personal/jnalla_ttu_ee/_layouts/15/onedrive.aspx?id=%2Fpersonal%2Fjnalla%5Fttu%5Fee%2FDocuments%2FAttachments%2FReference%209%202%2Epdf&parent=%2Fpersonal%2Fjnalla%5Fttu%5Fee%2FDocuments%2FAttachments&ga=1) (20.02.2023).
- Liiv, J. 2018. *Keemia õhtuõpik*. Tallinn: Hea Lugu, lk 172.
- Lumbroso, A., Cooke, M. L., Breit B. 2013. Catalytic Asymmetric Synthesis of Allylic Alcohols and Derivatives and their Applications in Organic Synthesis. *Angewandte Chemie* Feb 52:7 (1890–1932).

Ouellette, R. J., J. Rawn D. 2014. Organic Chemistry, Structure, Mechanism, and Synthesis. Amsterdam: Elsevier, lk 295-296.

PubChem. (kuupäev puudub). 1,2,3-Trichloropropane. Kättesaadav: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1\\_2\\_3-Trichloropropane#datasheet=LCSS](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_2_3-Trichloropropane#datasheet=LCSS) (19.02.2023).

Sarathay, V., *et al.* 2010. Degradation of 1,2,3-Trichloropropane (TCP):Hydrolysis, Elimination, and Reduction by Iron and Zinc. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2, lk 787–793.

Sargsyan, G. 2023. Grignard reaction in preparing alcohols. Kättesaadav: <https://www.chemistrysteps.com/grignard-reaction-in-preparing-alcohols/> (19.02.2023).

Sigma-Aldrich 2023. Safety Card. Kättesaadav: <https://www.sigmaaldrich.com/EE/et/sds/aldrich/n206> (19.02.2023).

Sigma-Aldrich 2023. Safety Card. Kättesaadav: <https://www.sigmaaldrich.com/EE/en/sds/SIAL/401757> (19.02.2023).

Sigma-Andrich 2023. Safety Card. Kättesaadav: <https://www.sigmaaldrich.com/EE/en/sds/aldrich/101303> (19.02.2023).

Stuttgart, G. T. V. 2018. Philippe Barbier (1848–1922) and Victor Grignard (1871–1935): Pioneers of Organomagnesium Chemistry. Kättesaadav: [https://www.thieme.de/statics/dokumente/thieme/final/en/dokumente/tw\\_chemistry/CFZ-Synform-Philippe-Barbier-Victor-Grignard-NRBio.pdf](https://www.thieme.de/statics/dokumente/thieme/final/en/dokumente/tw_chemistry/CFZ-Synform-Philippe-Barbier-Victor-Grignard-NRBio.pdf) (18.02.2023).

Takacs, L. 2013. The historical development of mechanochemistry. *Chem. Soc. Rev.*,42, lk 7649–7659.

The Noble Foundation 2023. The Noble Prize. Kättesaadav: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1912/summary/> (17.02.2023).

Toiduliit 2023. Toiduteave. Kättesaadav: <https://toiduteave.ee/toiduohutus/keemiline-ohutus/saasteained/> (17.02.2023).

Tuulmets, A. 2008. Orgaaniline keemia, õpik gümnaasiumile 1. osa. Tallinn: Avita, lk 54, 55, 63–65.

Web Exhibits (kuupäev puudub). Causes of Colour. Kättesaadav: <https://www.webexhibits.org/causesofcolor/3BA.html#:~:text=Because%20each%20element%20has%20an,and%20barium%20a%20green%20flame> (19.02.2023).

Tamm, L. 2008. Üldine ja anorgaaniline keemia õpik gümnaasiumile, 1. osa. Tallinn: Avita, lk 22-24.

Umami 2022. Graniidist uhmer. Kättesaadav: <https://umami.ee/toode/graniidist-uhmer/> (17.02.2023).

# LISAD

## Lisa 1. Vaakum-rotatsiooniauruti



Pilt 1. Vaakumrotatsioonauruti. Autor: Jaagup Kuuskla

## Lisa 2. Kapsel ja kuul



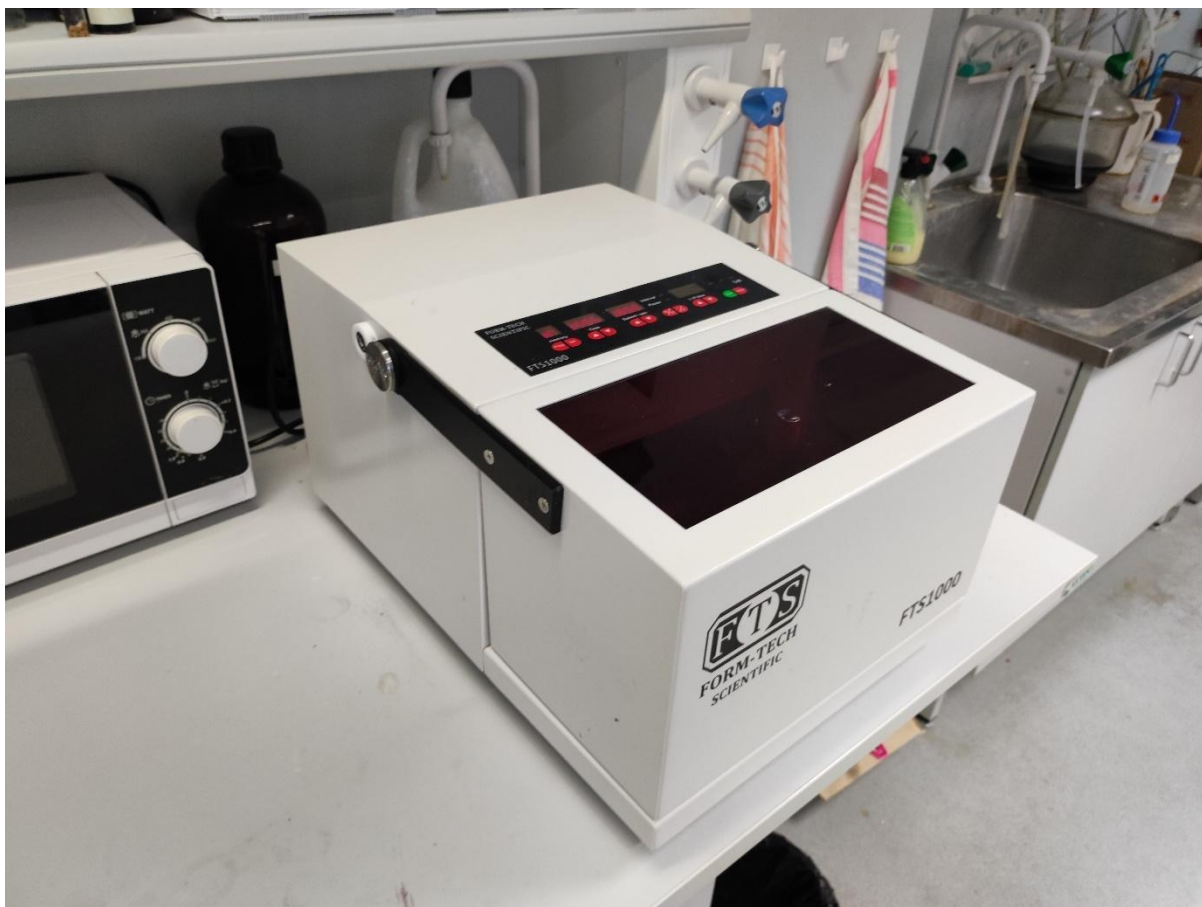
Pilt 2. Elektrilise kuulveski kapsel ja kuul. Autor: Jaagup Kuuskla

### Lisa 3. Analüütiline kaal



Pilt 3. Analüütiline kaal. Autor: Jaagup Kuuskla

## Lisa 4. Kuulveski



Pilt 4. Kuulveski. Autor: Jaagup Kuuskla.



## Lisa 5. Naatriumi ja vee reaktsioon



Pilt 5. Naatriumi põlemine reaktsioonil veega. Autor: Jaagup Kuuskla

## Lisa 6. Liitiumi reaktsioon veega



Pilt 6. Liitiumi põlemine reaktsioonil veega. Autor: Jaagup Kuuskla

## Lisa 7. Kaltsiumi reaktsioon veega



Pilt 7. Kaltsiumi reaktsioon veega. Autor: Jaagup Kuuskla