

# 永續化學的教學與研究實驗： 乙酸乙酯與己烷混合液的回收及核磁共振分析

劉廣定

國立臺灣大學化學系

**摘要：**為推展能配合永續發展的化學教學與研究，設計了一個回收乙酸乙酯與己烷混合液，並以氫核磁共振方法分析其組成的實驗。此實驗將快速層析分離所得之沖提液蒸餾回收後，藉 3 億赫核磁共振儀測量在  $\delta$ 2.02 和在  $\delta$ 0.86 的甲基吸收強度，建立檢量線、定量其組成。乃一整合有機化學與分析化學的實驗。能使學生從實做而了解永續化學，對於研究實驗時之溶劑回收也極有用。

**關鍵詞：**永續觀念、溶劑回收、整合性實驗、化學教育。

## 緒言

「永續化學教育」是國際純粹及應用化學會 (IUPAC) 與經濟合作暨發展組織 (OECD) 於 1999 年聯席會議所擬定的「永續化學計畫」(Sustainable Chemistry Project) 五個優先推動項目之一。美國化學會 2000 年的會長 D. H. Busch 也強調：「向明日之化學家講授永續化學的價值乃屬必要。」<sup>1</sup> 另一方面，隨著當代化學的進展方向，大學的化學實驗教學也有邁向不同領域整合的需要。1999 年英國皇家化學會曾出版一冊化學實驗技術的教材，就是採整合性的嘗試。<sup>2</sup> 但尚少響應者。

核磁共振和快速層析 (flash chromatography) 是當代有機化學極有用的實驗技術，教學實驗教材也常採用。<sup>3</sup> 快速層析常用的沖提液是乙酸乙酯與己烷的混合物，<sup>4</sup> 其回收液之再利用應是永續化學的一種目標。然而，有關永續化學實驗教材中並未見強調「回收」實驗者，<sup>5</sup> 1996 年，林笏棧，吳春桂與筆者為中央大學普通化學實驗，設計了幾個能回收和處理廢棄實驗用化學品的實驗。<sup>6</sup> 因筆者也於同年開始從事液晶合成之相關研究，經常使用快速層析方法分離產物。因而思尋一適當的方法回收沖提液並再利用。約十年前即採用

自行設計的方法：利用核磁共振的氫譜來分析乙酸乙酯—己烷的組成後，回收再用。此法相當方便有效，又能節省大量溶劑，2002 年 10 月 27 日中國化學會 91 年年會中曾簡略提出。為推展永續化學及改進化學教育，現將細節向化學界同仁報告。

## 方法與討論

Wilkinson 曾於 1998 年提出一個方法，由「雙 ( $\eta^5$ -環戊二烯) 鐵 (Ferrocene)」的乙醯衍生物，以不同組成之乙酸乙酯—己烷為展開液，量其薄層色圖分析 (Thin-Layer chromatograph) 之 Rf 值，而可判斷乙酸乙酯—己烷的組成。<sup>7</sup> 操作上雖然方便，但是所用的「雙 ( $\eta^5$ -環戊二烯) 鐵」衍生物卻非常見、易得之物。由於當時台灣大學化學系已允許學生自行操作核磁共振儀，故決定採用測量核磁共振氫譜中特性吸收之強度，為分析乙酸乙酯與己烷的方法。

方法是以刻度 0.01ml 的滴定管將試劑級之乙酸乙酯與己烷，配製成不同體積比之混合液，然後再配成約 10% 的氘代氯仿 (chloroform-*d*) 溶液，用 3 億赫 (300 MHz) Bruker AM300 核磁共振儀測其氫譜。由於「己烷」並非純「正己烷」( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ )，故多次測量得知在  $\delta$ 0.86 的  $\text{CH}_3$  與  $\delta$ 1.25 的  $\text{CH}_2$  強度

比並非 6:8 而是  $(6.15 \pm 0.20):8$ 。因而等莫耳數的乙酸乙酯與己烷 (假設分子式為  $C_6H_{14}$ ) 之甲基 (乙酸乙酯在  $\delta 2.02$  己烷在  $\delta 0.86$ ) 強度比並非 1:2, 而應是 1:2.05。

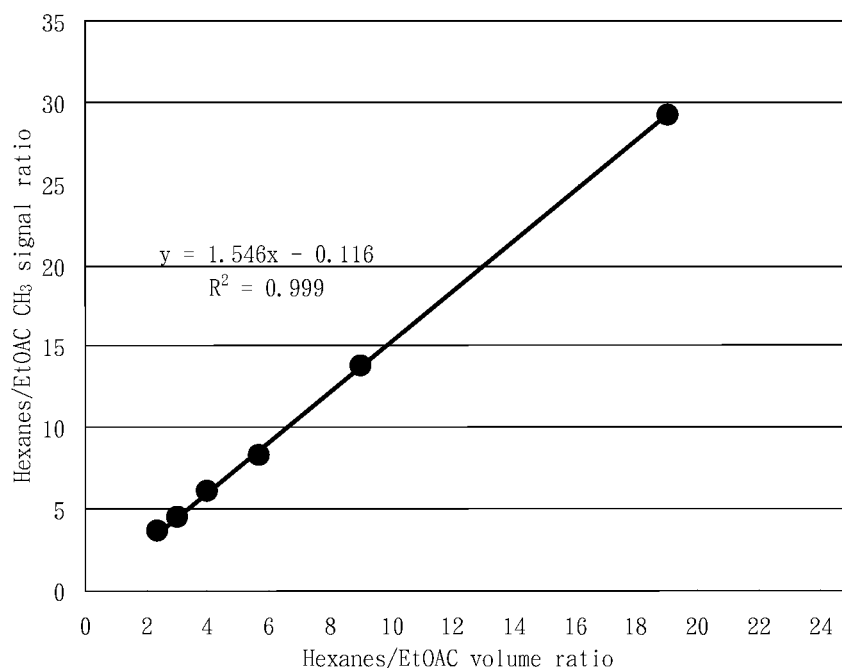
將配製成體積比為 95:5; 90:10; 85:15; 80:20; 75:25 和 70:30 的常用「己烷:乙酸乙酯」混合液, 分別測量  $\delta 2.02$  和在  $\delta 0.86$  的甲基吸收強度。各混合液的莫耳比乃由己烷密度 0.6606 和乙酸乙酯密度 0.9003<sup>8</sup> 換算而成。計算值與測量值結果比較見表一。測量值為多次觀察平均所得, 誤差不逾 3%。顯然計算值與實測值相當一致。線性分析結果見圖一, 相關係數 0.999。

因此可藉實測未知混合物的甲基強度比, 利用檢量線定量其中己烷與乙酸乙酯的體積比。

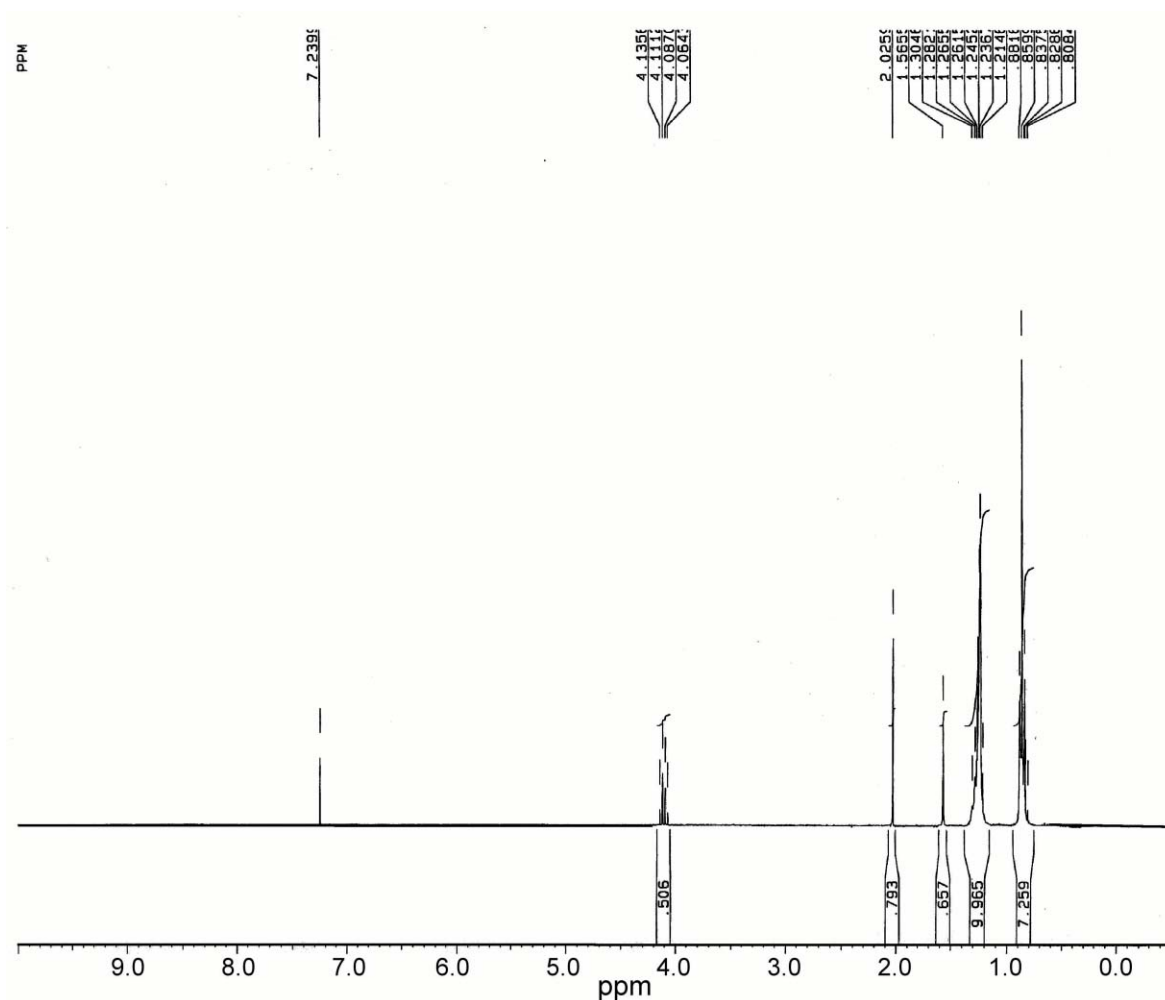
從快速層析分離所得的沖提液, 取 1 公升以旋轉蒸發器濃縮並回收冷凝的混合溶液, 再經過 30 至 40 公分長 Vigreux 分餾管蒸餾, 取  $68^\circ - 78^\circ C$  的餾份。通常每公升沖提液可以得 0.6 公升的該一餾份, 如果濃縮回收時以冰水冷卻, 則效果更好。將分餾過的回收液, 取樣配成 10% 的氘代氯仿溶液以測核磁共振氫譜。由氫譜看不出有他種雜質存在, 而從甲基氫的強度得知兩種成分的比率。圖二之例顯示甲基氫的強度比為 9.154, 經圖一定量而可知己烷-乙酸乙酯的體

表一 乙酸乙酯與己烷之核磁共振氫譜分析

Calculated for	Hexanes: EtOAc	Observed	Hexanes: EtOAc	from $^1H$ NMR
Volume ratio	Mole ratio	$CH_3$ signal ratio	Mole ratio	Volume ratio
95 : 5 (19.0)	14.25	29.3	14.29	95.0:5.0
90 : 10 (9.0)	6.75	13.8	6.73	90.0:10.0
85 : 15 (5.67)	4.25	8.36	4.08	84.5:15.5
80 : 20 (4.0)	3.00	6.09	2.97	79.8:20.2
75 : 25 (3.0)	2.25	4.55	2.22	74.7:25.3
70 : 30 (2.33)	1.75	3.66	1.79	70.5:29.5



圖一 己烷/乙酸乙酯體積比與甲基吸收強度比之作圖。



圖二 己烷/乙酸乙酯混合物 (86/14 v/v) 之 300 MHz 核磁共振氫譜。

積比為 86:14。適量加入己烷，或乙酸乙酯則可配成需要的混合溶液再利用。

上述之實驗由大四專題生梁世欣、徐德容，研究生蕭智梅、楊立凡、簡誌緯、林洋鉅、張源杰、謝忠憬、陸勤偉與廖晉逸等所執行。

## 結論

這一實驗無需任何特殊化學品，用現已相當普遍的 3 億赫核磁共振儀即可順利完成分析，而回收液又可再利用，故能適用於研究實驗室。因為在方法上整合了有機化學與分析化學，又能讓學生從實驗中學習永續化學。故若加以適當設計，應不失為一項有意義

的學生實驗教材。

## 參考文獻

1. Busch, D, in *Chen. Eng. News* 2000, 78(28), 49-55.
2. Bennett, S. W.; O'Neale, K. *Progressive Development of Practical Skills in Chemistry,* 1999, Royal Society of Chemistry, London.
3. (a) Sharp, J. T.; Gosney, I.; Rowley, A. G. *Practical Organic Chemistry,* Chapman and Hall, London, New York, 1989. (b) Gamer, C. M. *Techniques and Experiments for Advanced Organic Laboratory,* Wiley, New York, 1997. (c) Mohrig, J. R.; Hammond, C. N.; Schatz, P. F.; Morrill, T. C.

- Techniques in Organic Chemistry, Freeman, New York, 2003. (d) Zubrick, J. W. The Organic Chem Lab Survival Manual, Wiley, New York, 2004.
4. Still, W. C.; Kahn M. ; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
  5. Doxsee, K. M.; Hutchison, J. E. Green Organic Chemistry. Strategies, Tools, and Laboratory Experiments, Thomson-Brooks/Cole, 2004.
  6. 林笏稜、吳春桂、劉廣定，*化學*，**1996**，*54*(4)，63.
  7. Wilkinson, T. J. *J. Chem. Educ.*, **1998**, *75*, 1640.
  8. Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition, 2004-2005, Lide, R. D., Ed., CRC Press, Boca Raton.

# **An Experiment for Teaching and Research Laboratory in Sustainable (Green) Chemistry – Recovery and Proton Magnetic Resonance Study on Mixtures of Ethyl Acetate and Hexanes**

**Kwang-Ting Liu**

Department of Chemistry, National Taiwan University

ktliu@ntu.edu.tw

## **ABSTRACT**

An experiment on the recovery and the analysis of ethyl acetate and hexane mixtures was designed for the purpose of promoting the chemistry teaching and research related to sustainable development. The mixture recovered from flash column chromatography by distillation was analyzed by using 300 MHz proton NMR. Its composition was determined by measuring the relative intensity of methyl protons at  $\delta$  2.02 and  $\delta$  0.86, and then quantified using a calibration standard curve. Analytical and organic chemistry were integrated in this experiment. It is an experiment could give students the understanding of sustainable chemistry through practice, and provides a very useful tool for solvent recovery in research laboratories.

**Key words:** Sustainability; Recovery of solvents; Integrated experiment; Chemical education.

