

Tartu Ülikool

Keemilise Füüsika Instituut

**Spektrofotomeetriliste aluselisuse ja
happelisuse skaalade
laiendamine atsetonitriilis**

Magistritöö

Töö teostaja: Agnes Kütt

Keemiaosakonna magistrant

Töö juhendajad: Ivari Kaljurand

Teadur

Ivo Leito

Professor

Tartu 2005

Sisukord

1	Kasutatud lühendid	4
2	Sissejuhatus	5
3	Kirjanduse ülevaade	7
3.1	Happelis-aluselised tasakaalud lahustes	7
3.2	Solvendi roll happelis-aluselistes tasakaaludes	9
3.3	Ainete happelis-aluseliste omaduste määramine erinevates keskkondades	10
3.4	Ainete happelis-aluseliste omaduste määramise meetodid lahustes.....	12
3.4.1	Potentsiomeetria	12
3.4.2	Konduktomeetria	13
3.4.3	Spektrofotomeetria	13
3.4.4	Kapillaarelektroforees ja kõrgrõhuvedelikkromatograafia.....	14
3.4.5	Tuumamagnetresonants	15
4	Eksperimentaalne osa	16
4.1	Kuivkapp, aparatuur ja teised töövahendid	16
4.1.1	Kuivkapp	16
4.1.2	Kasutatud UV-Vis spektrofotomeeter	17
4.1.3	Teised kasutatud töövahendid	18
4.2	Kasutatud kemikaalid	18
4.2.1	Atsetonitriil	18
4.2.2	Uuritud alused.....	19
4.2.3	Uuritud happed	21
4.2.4	Happeline ja aluseline titrant	22
4.2.4.1	Happelise titrandi valik.....	23
4.2.4.2	Aluselise titrandi valik.....	23
4.3	Happelis-aluseliste tasakaalude uurimine.....	24
4.3.1	Standardlahuste valmistamine	24
4.3.2	Lahuste tiitrimine ja spektrite registreerimine	25
4.4	Arvutusmeetodid	27
5	Tulemused ja arutelu	33
5.1	Suhteliste aluseliste mõõtmine.....	33
5.1.1	Suhteliste aluseliste skaala koostamine.....	33
5.1.2	Absoluutsete pK_a väärtuste leidmine	37
5.1.3	Antud töös uuritud aluste aluseliste võrdlus	43

5.1.3.1	Aniliinid.....	46
5.1.3.2	Püridiinid	48
5.1.3.3	Fosfaseenid	49
5.1.3.4	Aniliinide ja fosfaseenide pK_a väärtuste võrdlus.....	51
5.1.3.5	Asendatud amiinid ja fosfiinid	53
5.2	Suhteliste happelisuste mõõtmine	54
5.2.1	Suhteliste happelisuste skaala koostamine	55
5.2.2	Absoluutsete pK_a väärtuste leidmine	58
5.2.3	Töös uuritud hapete happelisuste võrdlus	60
5.2.3.1	Fenoolid	64
5.2.3.2	CH-happed.....	66
5.2.3.3	NH-happed.....	69
5.2.3.4	Erinevate hapete perekondade happelisuste omavaheline võrdlus.....	70
5.2.3.5	Hapete happelisuste võrdlus funktsionaalrühmade alusel.....	73
5.3	Meetodi rakendatavus.....	75
6	Kokkuvõte	76
7	Summary.....	78
8	Kasutatud kirjandus	80
9	Lisad	88

1 Kasutatud lühendid

A^λ	–	absorptsioon
a	–	aktiivsus
AN	–	atsetonitriil
C7	–	heptaan
DMSO	–	dimetüülsulfoksiid
D	–	dielektriline konstant
DME	–	1,2-dimetoksüetaan
ε^λ	–	normaliseeritud kontsentratsiooni neelduvuskoeffitsient
GA	–	gaasifaasihappelisus (kcal/mol)
GB	–	gaasifaasialuselisis (kcal/mol)
K_a	–	dissotsiatsioonikonstant
K_{AHA^+}	–	homoassotsiatsioonikonstant neutraalsete aluste korral
K_{AHA^-}	–	homoassotsiatsioonikonstant neutraalsete hapete korral
K_{auto}	–	autoprotolüüsikonstant
K_α	–	vaba happe dissotsiatsioonikonstant apolaarses keskkonnas
K_{ip}	–	ioonpaari dissotsiatsioonikonstant apolaarses keskkonnas
p	–	negatiivne logaritm
PhP ₁ (pyrr)	–	fenüülimino-tris(pürrolidinüül)fosforaane
s	–	standardhälve
THF	–	tetrahüdrofuraan
UV	–	ultraviolet
Vis	–	nähtav

2 Sissejuhatus

Ainete happelis-aluselised omadused on paljudes valdkondades olulise tähtsusega. Happelis-aluselisel omadustel on suur roll ainete vaheliste keemiliste reaktsioonide kulgemises ning nende ainete katalüütiliste omaduste määramisel. Tihti on just need omadused määrava tähtsusega ainete rakendamisel uuringutes ja tööstuses. Happelis-aluselisel tasakaaludel on väga oluline roll ka bioloogilistes protsessides, näiteks valgud ja nukleiinhapped sisaldavad happelisi ja aluselisi tsentreid.

Ainete happelis-aluseliste omaduste uurimisel on kaugelt üle sajandipikkune ajalugu. Tuntumad ainete grupid on küll põhjalikult uuritud [1, 2, 3, 4, 5], kuid tervikuna leidub selles valdkonnas suuri lünki. Erinevate uurimisgruppide poolt on saadud samade ainete jaoks teinekord väga erinevaid tulemusi, mis tähendab, et need ei ole kooskõlalised ehk tulemused ei lähe mõõtevea piires kokku. Kuigi tänapäevased kvantkeemilised arvutusprogrammid ja arvutite kiirus võimaldavad arvutada molekulide happelis-aluselisi omadusi iseloomustavaid parameetreid, ei saa jätta unarusse eksperimentaalseid mõõtmisi erinevates keskkondades, kuna keskkonnamõjude arvestamine on kvantkeemilistes arvutustes komplitseeritud.

Tugevad neutraalsed Brønsted'i happed ning alused on leidnud laialdast rakendust praktilises (orgaanilises sünteesis [6, 7, 8, 9, 10], tööstuses [11]) ning teoreetilises keemias [12, 13, 14, 15, 16]. Tuntud hapetele lisaks on välja arendatud mitmeid uusi hapete perekondi – tsüanokarbohapped [17, 18, 19], Kuhn'i happed [20], Yagupolskii asendajaga happed [21], superhappelised metallhüdriidid [22] jpt. Lisaks üldlevinud alküülsetele ja arüülsetele amiinidele on uuritud veel väga erinevate neutraalsete aluste – nn prootonkäsna [23, 24, 25, 26, 27], asendatud guanidiinide [1, 28, 29, 30], amidiinide [31, 32, 33], fosforaanide [10, 34, 35, 36], fosforüliidide [36, 37, 38], superaluseliste metallhüdriidide [39] ning mitmete teiste struktuur-omadus sõltuvusi. Lisaks nendele hapetele ja alustele pakuvad huvi veel mitmed teised väheuuritud süsteemid – karboraanhapped [40], superaluselised kinodiimiinid [41], planaarseid tetrakoordineeritud süsinikku sisaldavad alused [42] jpt.

Käesoleva töö eesmärgiks on pikendada neutraalsete aluste ja hapete kooskõlalisi skaalasid atsetonitriili keskkonnas “puhtal” UV-Vis spektrofotomeetrilisel meetodil.

Peamisteks eesmärkideks oli aluste skaala laiendamine superaluselisesse piirkonda ning siduda aluste skaalale uusi levinud aluseid, aniliine nõrkade aluste piirkonda. Loodav skaala võiks moodustada selgroo teiste aluste mõõtmiseks atsetonitriilis.

Lisaks oli eesmärgiks viia läbi põhjalik analüüs kirjanduses toodud aluste pK_a väärtustega ning vajadusel täpsustada aluste skaala ankuraine, püridiini pK_a väärtust.

Eesmärgiks on ka neutraalsete hapete kooskõlalise skaala laiendamine nõrkade hapete piirkonda ning mõõta fenoolide ja CH-hapete pK_a väärtused atsetonitriili keskkonnas.

Peale skaalade laiendamist on olulisene võrrelda mõõdetud ainete happelis-aluseliseid omadusi erinevate keskkonade (tetrahüdrofuraan, vesi, dimetüülsulfoksiid, heptaan, gaasifaas) happelis-aluseliste omadustega. Lisaks uurida erinevate asendajate mõju mõõdetud hapete ja aluste pK_a väärtustele.

3 Kirjanduse ülevaade

3.1 Happelis-aluselised tasakaalud lahustes

Erinevate omadustega keskkondades püstitub lahusti(te) ning lahustunud aine(te) vahel mitmesuguseid tasakaalusid [43, 44]. Vastavalt Brønsted-Lowry definitsioonile on happed prootoni doonorid ja alused prootoni aktseptorid ning prootoni üleminekuga happelt solvendile tekib antud happega konjugeeritud alus. Sellises protsessis võib üldiselt eristada kahte etappi – *ionisatsiooni* ja *dissotsiatsiooni*. Ionisatsiooni tasakaalu määrab põhiliselt lahusti ioniseeriv võime (sõltub peamiselt lahusti elektrodoonorsetest-aktseptoorsetest omadustest), dissotsiatsiooni tasakaalu lahusti dissotsieeriv võime (sõltub dielektrilisest konstandist). Dipolaarses aprotoonses keskkonnas, atsetonitriilis võiks seda tasakaalu vaadelda üheetapilisena – dissotsiatsioonina. Sellisel juhul püstitub happelisel dissotsiatsioonil tasakaal lahustunud aine happelise ja aluselise vormi vahel, mis sõltub nii keskkonna kui ka aine omadustest:



Kui $z = -1$, siis HA^{z+1} on neutraalne hape ja A^z sellega konjugeeritud alus ning kui $z = 0$, siis HA^{z+1} on neutraalse alusega A^z konjugeeritud hape. Kui neutraalse happe dissotsiatsioonil tekib kaks vastasmärgiga laengut, siis katioonse happe dissotsiatsioonil (ehk neutraalse aluse tekkel) toimub laengu ülekanne.

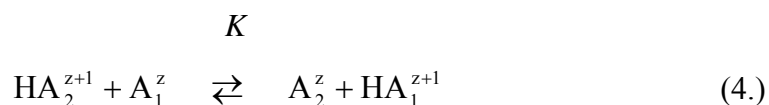
Tasakaalu 1. konstant K_a avaldub järgmiselt:

$$K_a = \frac{a(SH^+) \cdot a(A^z)}{a(HA^{z+1})} \quad (2)$$

$a(SH^+)$ on keskkonna üldine happelisus, $a(A^z)$ on aluselise vormi aktiivsus ning $a(HA^{z+1})$ happelise vormi aktiivsus. Selle tasakaalukonstandi negatiivne logaritm pK_a iseloomustab vastava happe tugevust selles keskkonnas:

$$pK_a = -\log \frac{a(SH^+) \cdot a(A^z)}{a(HA^{z+1})} \quad (3)$$

Käesolevs töös uuriti eksperimentaalselt lähedaste pK_a väärtustega ainete omavahelist prootoni jaotamise tasakaalu:



Selle tasakaalukonstandi negatiivne logaritm väljendab hapete HA_1^{z+1} ja HA_2^{z+1} happelisuste erinevust antud keskkonnas:

$$\Delta pK_a = pK_a(HA_2^{z+1}) - pK_a(HA_1^{z+1}) = -\log K = \log \frac{a(A_1^z) \cdot a(HA_2^{z+1})}{a(HA_1^{z+1}) \cdot a(A_2^z)} \quad (5.)$$

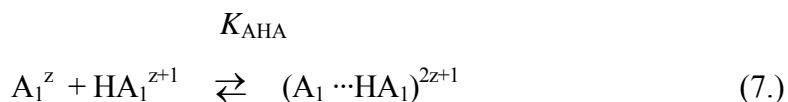
ning võrrandis 5. olevaid ainete aluseliste ning happeliste vormide suhteid nimetatakse indikaatorsuheteks:

$$I_1 = \frac{a(A_1^z)}{a(HA_1^{z+1})} \quad \text{ja} \quad I_2 = \frac{a(A_2^z)}{a(HA_2^{z+1})} \quad (6.)$$

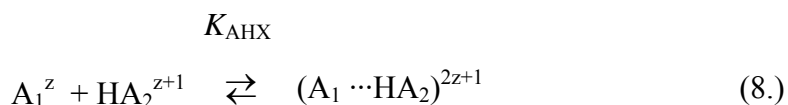
Võrrandist 5. on selgelt näha hapete suhtelise happelisuse mõõtmise üks suur eelis, nimelt ei ole vaja teada keskkonna üldist happelisust $a(\text{SH}^+)$.

Suhteliselt nõrgalt solvateerivas keskkonnas on peamisteks aine happelise dissotsiatsiooni uurimise seisukohalt konkureerivateks ja segavateks tasakaaludeks mitmesuguste assotsiaatide tekke. Atsetonitriilis, kui anioone nõrgalt solvateerivas lahustis, on anioonid küllaltki reaktsioonivõimelised ning kalduvad moodustama vesiniksideme doonoritega assotsiaate, kationide solvatatsioon on tugevam, kuid ka nende puhul tuleb kõrgematel kontsentratsioonidel arvestada assotsiaatide tekkega [44]. Seda soodustab ka vähene steeriline takistus protonisatsiooni või deprotonisatsiooni tsentriks.

Kui aine ioonne vorm assotsieerub sama aine konjugeeritud neutraalse vormiga, siis nimetatakse seda protsessi *homoassotsiatsiooniks*:



kui mõne teise ainega, siis *heteroassotsiatsiooniks*:



Konkureerivaks protsessiks on ka ioonpaardumine, mille ulatus sõltub nii solvendist kui ka lahuses olevate ionide laengu suuruselt ning jaotusest. Väikeste mõõtmetega ioonid kalduvad moodustama *solvent-eraldatud ioonpaare* (SSIP):



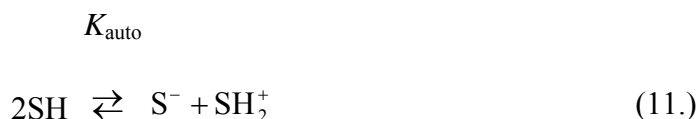
Suuremate mõõtmetega delokaliseeritud laenguga ioonid *kontaktioonpaare* (CIP):



Lisaks nendele võivad lahuses tekkida ka suuremad agregaadid. Assotsiaatide teke ning sellega sageli kaasnev kõrgemate assotsiaatide väljasadenemine on sageli üheks peamiseks takistuseks happelis-aluseliste tasakaalude uurimisel mittevahelahustes. Kõige kindlam viis assotsiatsiooniprotsesside mahasurumiseks või olukorra lihtsustamiseks vahetamata keskkonda on kasutada eksperimendi meetodeid, mille korral saab kasutada võimalikult lahjaid lahuseid.

3.2 Solvendi roll happelis-aluselistes tasakaaludes

Lahusti SH happelis-aluselisi omadusi kirjeldab tasakaal 11. [43],



mida iseloomustab kvantitatiivselt autoprotolüüsikonstant K_{auto} :

$$K_{\text{auto}} = a(\text{S}^-) \cdot a(\text{SH}_2^+) \quad (12.)$$

Mida väiksem autoprotolüüsikonstant K_{auto} , seda suuremas vahemikus saab varieeruda hapete ja aluste tugevus antud solvendis. Tugevaim hape antud keskkonnas saab olla lüoniumioon SH_2^+ ning tugevaim alus lüatioon S^- .

Solvendid võib jagada *protoonseteks* (dissotsieerub olulisel määral) ja *aprotoonseteks* (ei dissotsieeru olulisel määral). Enamasti loetakse nende kahe lahustitüübi vaheliseks piiriks $\text{p}K_{\text{auto}}$ väärtust 20. *Amfiprootsetel* lahustitel esinevad nii happe kui ka aluse omadused.

Veel saab solvendi jagada molekulide dipolaarsuse ja vesiniksidemete moodustamise võime järgi *dipolaarseteks* (dielektriline konstant $D > 15$) ja *mittepolaarseteks* (*apolaarseteks*).

Ainete dissotsiatsioonikonstandi sõltuvus keskkonna aluselisusest või happelisusest viib veel ühe lahustite klassifitseerimise võimaluseni, mille järgi eristatakse *nivelleerivaid* ja *diferentseerivaid* solvente. Nivelleerivad solvendid on tugevate aluseliste ja/või happeliste omadustega ning suruvad uuritavate ainete pK_a väärtuste vahemikku kokku. Diferentseerival solvendil on nõrgalt väljendunud happelis-aluselised omadused.

3.3 Ainete happelis-aluseliste omaduste määramine erinevates keskkondades

On selge, et ainete tõelised happelis-aluselised omadused ilmnevad kõige paremini gaasifaasis. On leitud väga paljude hapete eksperimentaalsed gaasifaasihappelisused (GA) [45] ja aluste eksperimentaalsed gaasifaasialuselised (GB) [46]. Gaasifaasis ilmnevad ainete tõelised happelis-aluselised omadused, mis ei ole mõjutatud solvendi, teiste ainete ja assotsiatsiooniprotsesside poolt. Gaasifaasi andmete põhjal on kõige parem teha järeldusi molekulide struktuuri ning selle erinevate fragmentide mõjust ainete happelis-aluselistele omadustele. Samas kõiki aineid, eriti sageli just tugevamaid happeid ja aluseid ei saa sageli eksperimentaalselt gaasifaasis uurida ning tihti pakub huvi just solvendi mõju ainete omadustele. Peale selle toimub suurem osa praktilisest seisukohast olulisi happelis-aluselisi protsesse kondenseeritud faasis.

Vedelkeskkondadest on vesi olnud levinuim solvent happelis-aluseliste tasakaalude uurimisel [1]. See on arusaadav, sest vees toimub väga palju olulisi reaktsioone, sealhulgas kõik bioloogilised protsessid. Veel kui solvendil on happelis-aluseliste tasakaalude uurimise seisukohalt nii häid kui halbu omadusi. Heade omadustena võib esile tuua seda, et vees on lihtne suhteliselt täpselt määrata ainete absoluutse happelisuse määramiseks vajalikku pH-d. Samuti on vees ioonid vee molekulide poolt tugevalt solvateeritud, mistõttu on nende assotsiatsiooniprotsessidel enamasti väike osakaal ning püstituvad tasakaalud alluvad hästi analüüsile. Vee puudusteks peetakse selle suhteliselt tugevaid happelisi ja aluselisi omadusi. Seetõttu on vees tugevate hapete ja aluste pK_a väärtused nivelleerunud. Paljud mittepolarsed ained ei lahustu vees hästi, mistõttu on nende happelis-aluseliste omaduste uurimine selles keskkonnas raskendatud. Vee toimel lagunevad paljud ained.

Ainete happelis-aluselisi omadusi on uuritud peale vee ka mitmetes teistes solventides ja nende segudes [1, 2, 5]. Alkoholides on ainete happelis-aluselisi omadusi palju uuritud kuid ka nende tugevate happelis-aluseliste omaduste tõttu on määratav pK_a väärtuste

vahemik kokku surutud. Madala dielektrilise konstandiga keskkondades: eetrites, alifaatsetes ja aromaatsetes süsivesinikes ning nende halogeenderivaatides ei ole vabad ioonid kõrgematel kontsentratsioonidel stabiilsed, vaid kalduvad moodustama assotsiaate. Halb laetud osakeste lahustuvus on neis üks peamisi probleeme. Amiinid ja amiidid on aluseliste omadustega ning seetõttu on tugevate hapete pK_a väärtused nendes nivelleerunud.

Võib tuua välja põhitegurid, miks ei ole enamik levinuid solvente head keskkonnad uurimaks ainete happelis-aluselisi omadusi. Paljud kasutatud solvendid on liialt tugevalt väljendunud happelis-aluseliste omadustega, mistõttu on neis määratavad pK_a väärtuste vahemikud kitsad ning tugevad happed ja alused nivelleerunud. Vähe- või mittepolaarsetes keskkondades, kus esineb nõrk solvatatsioon võib tekkida probleeme uuritavate ainete ioonsete vormide lahustumisega. Seega on kõige parem uurida tugevaid happeid ja aluseid nõrgalt väljendunud happelis-aluseliste omadustega polaarsetes solventides.

Üks sellistele nõuetele vastav solvent on atsetonitriil (AN). See on aprotoonne, väga nõrgalt väljendunud happelis-aluseliste omadustega (autoprotolüüsikonstant $pK_{\text{auto}} \geq 33.3$ [43, 47, 48]) dipolaarne (dielektriline konstant $D=36.0$ [47]) solvent. Solvendi polaarusest sõltuvad mitmed selles lahustunud ainete omadused: solvatatsioon, dissotsiatsioon, lahustuvus, aktiivsuskoeffitsiendid [44]. Madal autoprotolüüsikonstant teeb atsetonitriilist hea diferentseeriva keskkonna. Kõrge dielektriline konstant soodustab elektrolüütide dissotsiatsiooni. Atsetonitriil on keemiliselt püsiv ka tugevate hapete juuresolekul, kuid on teada, et superaluste juuresolekul AN polümeriseerub [44, 49]. Atsetonitriilis, kui anioone katioonidest nõrgemalt solvateerivas solvendis ei pruugi lahustuda hästi väikeste ja vähepolariseeritavate anioonidega soolad, nendel on kalduvus moodustada juba madalatel kontsentratsioonidel assotsiaatkomplekse. Hoolimata mõningatest puudustest on AN leidnud väga laialdast kasutust keskkonnana happelis-aluseliste tasakaalude uurimisel nii hapete kui ka aluste puhul.

Ainete happelis-aluselisi omadusi on uuritud ka tetrahüdrofuraanis (THF) [50, 51, 52, 53] ($D=7.58$ [47]), dimetüülsulfoksiidis (DMSO) [1, 2, 5] ($D=46.45$ [47]), heptaanis (C7) [54, 55] ($D=1.92$ [47]) ja 1,2-dimetoksüetaanis (DME) [57, 60, 61, 62] ($D=7.20$ [47]).

THF on sarnaselt atsetonitriilile diferentseeriv solvent, kuid oma madala dielektrilise konstandi tõttu tekivad selles veelgi kergemini assotsiaadid. THF on aluseliste omaduste tõttu sobivam solvent tugevate aluste uurimiseks kui AN.

Ainete happelis-aluseliste omaduste uurimisel on olnud väga levinud solvent DMSO, publitseeritud on üle kahe tuhande erinevatesse aineklassidesse kuuluvate ainete pK_a väärtused. DMSO on üsna tugevate aluseliste omadustega solvent ja tugevate hapete mõõtmise on seetõttu komplitseeritud.

Dietüüleeter, kui vähepolaarsetes ($D=4.20$ [47]) solventis loodi üks esimesiioon-paari happelisuse skaalad [57]. Heptaan (C_7) on veelgi vähem polaarne solvent kui dietüüleeter, mistõttu on selles ainete happelis-aluselised omadused hästi väljendunud. Kuna heptaanis on suuri probleeme ainete lahustumisega, siis happed, mida selles on uuritud, peavad tekkivat laengut hästi delokaliseerima. Apolaarsetes solventides on võimalik uurida väga nõrkasid happeid ning sellistes keskkondades on ainete happelis-aluselised omadused olulised, kuna mittepolaarseid keskkondi kasutatakse rohkesti orgaanilises sünteesis ja tööstuses. Vähepolaarsetes solventides on uuritavad ained ioonpaarides ja selliseid happelisusi nimetatakse ioon-paar happelisusteks.

3.4 Ainete happelis-aluseliste omaduste määramise meetodid lahustes

Ainete happelis-aluseliste omaduste uurimiseks ei ole olemas ühte ning universaalset meetodit, mistõttu on kasutatud erinevate keskkondade ja ainete puhul erinevaid meetodeid [26, 39, 44, 53, 58, 63, 64, 65, 67, 68, 69]. Olenevalt keskkonnast ning uuritavatest ainetest saab tuua välja ühtede või teiste meetodite eelised ja puudused. Järgnevalt kirjeldatakse mõningaid meetodeid, mis on rohkem rakendust leidnud ning ka neid, mis sobivad ühendite pK_a väärtuste leidmiseks aprotonsetes dipolaarsetes keskkondades (sh AN) [26, 44, 58, 65, 64, 65]. Samuti hinnatakse iga meetodit eraldi just AN keskkonna seisukohast.

3.4.1 Potentsiomeetria

Potentsiomeetria on pK_a väärtuste määramisel väga laialdast rakendust leidnud, eriti just vesilahuste korral [1]. Vesilahustes töötavadki potentsiomeetrilised meetodid hästi, potentsiaalid püstituvad ruttu ning on stabiilsed. Meetodi põhimõtteks on uuritava aine teadaolevate aluselise ja happelise vormi kontsentratsioonidega lahuse $a(H^+)$ leidmisel. Meetodi eelisteks peetakse laia määratavat $a(H^+)$ vahemikku. Puudusteks on vajadus kasutada puhverlahuseid, kaliibrida klaaselektroodi ning sageli esinev elektroodisüsteemi potentsiaali triiv atsetonitriilis, eriti just puhverdamata lahustes tugevamate hapete korral. On proovitud kasutada vesinikelektroodi, kuid on ilmnunud, et atsetonitriil "mürgitab"

plaatina ja võib hüdrokeenuda amiiniks [66]. Potentsiomeetria kasutamisel on vaja teada ainete aktiivsusi ning need peavad olema suhteliselt kõrged. See võib olla aga jälle assotsiatsiooni põhjustajaks. Lisandid (sh vesi) võivad mõjutada saadavaid tulemusi.

3.4.2 Konduktomeetria

Konduktomeetria põhineb solvendis dissotsieerunud aine piirjuhtivuse Λ_0 leidmisel ekstrapoleerides juhtivuse Λ_c sõltuvust kontsentratsioonist:

$$\frac{1}{\Lambda_c} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{C_{HA^{z+1}} \Lambda_c}{K_a \Lambda_0^2} \quad (13.)$$

$C_{HA^{z+1}}$ on siin happe kontsentratsioon, K_a selle dissotsiatsioonikonstant. Sõltuvuse 13. algordinaadi pöördväärtusest saab piirjuhtivuse ning teades piirjuhtivust, saab tõusu pöördväärtusest dissotsiatsioonikonstandi. Konduktomeetriselt on võimalik leida ka homoassotsiatsioonikonstanti, aga selle määramine ei ole eriti täpne. Selle meetodi eelisteks on, et ei ole vaja mõõta keskkonna happelisust ning saab mõõta tugevate hapete pK_a väärtuseid. Puudusteks on meetodi suur tundlikkus solvendis esinevate ioniseeruvate lisandite suhtes ning see ei tee vahet lihtsa dissotsiatsiooni ja dimeriseerumise vahel. AN keskkonna puhul on antud meetod hästi rakendatav.

3.4.3 Spektrofotomeetria

Spektrofotomeetrisel meetodil on leitud samuti laialdast kasutamist [1]. Põhiliselt on kasutatud meetodit kus UV-Vis alas neelava indikaatori indikaatorsuhte, selle pK_a ning lahuses oleva indikaatori ja uuritava aine hulkade järgi leitakse uuritava aine (enamasti UV-Vis alas läbipaistva) pK_a . Meetodi puuduseks on vajadus teada täpselt ainete ning lisatud titrandi hulka, happelised ja aluselised lisandid mõjutavad oluliselt tulemuste täpsust. Kasutamist on leitud spektrofotomeetrisel meetodil kombineerituna teiste eelpooltoodutega.

Käesolevas töös kasutatud nn “puhtal” spektrofotomeetrisel meetodil leiti UV-Vis alas kiirgust neelavate ainepaaride ΔpK_a väärtused (võrrand 5.) peatükis 3.1 kirjeldatud meetodite abil. Spektrofotomeetria eelisteks on võimalus kasutada madalaid kontsentratsioone, saada vahetult neeldumisspektritest informatsiooni ainete stabiilsuse kohta lahuses, madalad ainete ja solvendi kulud ning aparatuuri lihtsus ja odavus. “Puhta” spektrofotomeetrisel meetodil puuduseks on see, et ei saa uurida aineid, mille neutraalse ning sellega konjugeerunud ioonise vormi UV-Vis spektrid ei ole erinevad ja mis ei neela

UV-Vis alas. Kuna AN ei neela UV-Vis alas, siis on spektrofotomeetiline meetod just AN keskkonnas sobiv meetod ainete pK_a väärtuste leidmiseks.

3.4.4 Kapillaarelektroforees ja kõrgrõhuvedelikkromatograafia

Viimasel ajal on suurt rakendust leidnud kapillaarelektroforees (CE) [67, 68], seda eelkõige vesikeskkonnas vähelahustuvate ühendite pK_a väärtuste leidmiseks. Uuritava aine dissotsiatsioonikonstant on võimalik leida valemist:

$$\frac{1}{\mu_{ep}} = K_a \cdot \frac{\gamma_{BH^+}}{\mu_{BH^+} \cdot a(H^+)} + \frac{1}{\mu_{BH^+}} \quad (14.)$$

μ_{BH^+} on protoneeritud vormi elektroforeetiline mobiilsus, μ_{ep} elektroforeetiline mobiilsus antud protonisatsiooni astme juures ning γ_{BH^+} protoneeritud vormi aktiivsuskoeffitsient.

Kasutades eluentidena erineva happelisusega puhverlahuseid, saab sirge, mille tõusuks on otsitava ühendi dissotsiatsioonikonstant K_a .

Põhimõttelt kapillaarelektroforeesiga väga sarnane meetod, mis samuti viimasel ajal üha enam rakendust leiab, on kõrgrõhuvedelikkromatograafia (HPLC) [69]. Siin leitakse aine dissotsiatsioonikonstant, elueerides uuritavaid aineid erineva happelisusega puhverlahustega, retentsiooniaegade järgi. Ka see meetod on seni ajani leidnud rakendust vaid vesikeskkonna pK_a väärtuste leidmiseks.

Mõlema meetodi eelisteks on, et lisandid ei mõjuta pK_a väärtust, kulub väga vähe analüüti, lahuste kontsentratsioonid on madalad ning ei ole tarvis teada lahuste täpset kontsentratsiooni. Need on kiired ja lihtsad meetodid. Puudusteks võib nimetada seda, et on tarvis teada lahusti üldist happelisust. Täiendavat määramatust toob sisse aktiivsuskoeffitsiendi vajalikkus pK_a arvutamisel, ka puhverlahuste komponendid (naatriumhüdrosiid, soolhape, atsetonitriil jm) võivad mõjutada ühendi pK_a väärtust. Kuna puhast AN ei kasutata eluendina, siis need meetodid ei sobi täpsete pK_a väärtuste leidmiseks AN keskkonnas.

3.4.5 Tuumamagnetresonants

Tuumamagnetresonants (NMR) meetodit on rakendatud pK_a väärtuste leidmiseks AN [26, 65, 58] ja THF [39, 53] keskkonnas.

Uuritavate ainete pK_a väärtuste leidmiseks registreeritakse uuritava aine ja indikaatori segu protoneeritud ja deprotoneeritud vormide ^{13}C ja ^1H NMR spektrid ning ka uuritava aine ja indikaatori spektrid eraldi, millest keemiliste nihete erinevuste kaudu vastavates spektrites arvutataksegi uuritava aine ja indikaatori ΔpK_a väärtused.

Selle meetodi eelisteks on, et suur osa ained on nähtavad ja mõõtmise ajal on hästi jälgitavad võimalikud kõrvalprotsessid. Peamiseks puuduseks on kõrgete kontsentratsioonide vajalikkus, mis võib olla assotsiatsiooniprotsesside põhjustajaks. Üldiselt on AN keskkonnas antud meetod hästi rakendatav selliste ainete korral, mis ei moodusta assotsiaate.

Viimasel ajal tehnoloogia arenedes on olulisel kohal ka kvantkeemilised meetodid pK_a väärtuste leidmiseks kondenseeritud faasis [27, 30, 36, 59]. Olulist edu on saavutatud kvantkeemiliste arvutuslike meetodite rakendamisel ainete gaasifaasialuseliste ja -happelisuste leidmiseks [13, 14, 15, 16], kondenseeritud faasi happelisused ja aluselised on kooskõlalised eksperimendi andmetega vaid lihtsamate molekulide korral.

Vähem on happelis-aluseliste tasakaalude uurimisel leidnud rakendust veel teised meetodid: kalorimeetria, IR spektroskoopia, voltamperomeetria jt. Lisaks sellele kasutatakse ka korrelatsiooni meetodeid.

4 Eksperimentaalne osa

4.1 Kuivkapp, aparatuur ja teised töövahendid

4.1.1 Kuivkapp

Eksperimentaalne osa teostati MBrauni UNIlab-tüüpi kuivkapis. Kuivkapi seinad ja põrand oli valmistatud 3 mm paksusest roostevabast terasest, aken 10 mm paksusest mineraalklaasist. Ruumalaga 0.8 m³ kuivkapp oli varustatud 0.4 mm paksuste keemiliselt vastupidavast materjalist (butüülkautšuk) kinnastega. Lisaks asus kapi seintes kuus porti, millest ühe kaudu toodi kappi elektrivool, teise kaudu vaakum, kahte läbisid spektromeetrit ning välist küvetikambrit ühendavad kvartsikiudvalgusjuhid ja kaks olid kasutamata.

Kuivkapisese rõhu lubatud muutumispiirid pandi paika kontrollpaneeli kaudu, mille klaviatuurilt sisestati vajalikud parameetrid. Esmalt pannakse paika vahemik, mille piirides võis rõhk töö käigus muutuda (nn tööpiirid). Selle vahemiku ülemiseks väärtuseks (*upper setpoint*) võib olla 2.0 kuni 5.0 millibaari ja alumiseks väärtuseks (*lower setpoint*) - 2.5 kuni - 4.0 millibaari. Töörõhu suurenemisel üle varem seatud ülemise tööpiiri toimub automaatne gaasi eemaldamine vaakumpumba abil, kuni jõutakse tööpiirkonna väärtustesse. Rõhu langemisel allapoole alumist tööpiiri viiakse rõhk määratud vahemikku tagasi gaasivoolu suunamisega kuivkapi tööks kasutatavasse ruumalasse. Rõhku saab muuta ka vastavate pedaalide abil.

Vajalikke asju saab sisse viia kahe lüüsi kaudu. Neist suurem, umbes 70-liitrine lüüs on varustatud liikuva kandikuga, manomeetriga rõhu jälgimiseks, ukseelukustussüsteemiga, kraanidega lüüsi evakueerimiseks ja täitmiseks ning see on ühendatud vaakumpumbaga. Väiksem, ligi 3-liitrine lüüs, mille kaudu saab lihtsalt töö käigus vajalikke vahendeid sisse ja välja viia, sulgub nii seest kui ka väljast kergelt suletavate klappidega. Mõlema lüüsi kasutamisel tuleb gaasi sisselaskmiseks ja väljalaskmiseks mõeldud kraane käsitsi keerata.

Väikese lüüsi kasutamisel asetatakse vajaminev lüüs, suletakse väline klapp ning järgneb välisõhu eemaldamine. Kolmekäiguline kraan keeratakse asendisse *evacuate*, misjärel saavutatakse vaakum üldjuhul -0.98 baari (maksimaalne võimalik -1.0 baari). Üle asendi *closed* viiakse kraan asendisse *refill* (rõhk suurenes 0 baarini) ning suletakse (*closed*). Seda protsessi on soovitatav korrata 2-3 korda. Väljaviimisel avatakse lüüsi sisemine uks, pandakse väljaviidav ese lüüsi, suletakse sisemine uks ja välimise ukse avamise järel

tühjendatakse lüüs. Enne mõlema lüüsi sisemise ukse avamist tuleb veenduda, et lüüsisisene atmosfäär ei saastaks kapis olevat keskkonda. Vajadusel tuleb läbi teha evakueerimise-täitmise protseduur.

Kuivkapi oli ühendatud hapniku mõõdik (Oxygen Probe MB-OX-SE-1) mõõtepiirkonnaga 0-1000 ppm ning niiskuse mõõdik (Moisture Probe MB-MO-SE-1) mõõtepiirkonnaga 0-500 ppm. Mõõtmise käigus olid nii hapniku kui ka niiskuse näidud pidevalt näha ning need olid harilikult alla 1 ppm. Näit võis tõusta töö alguses ainete ja nõude sisseviimisel mõne ppm-ni, kuid seda vaid mõneks ajaks.

Kuivkapi töögaasiks oli 99.993 % puhtusega argoon. Ajal, mil kappi ei kasutatud, hoiti seal kerge ülerõhk (kuni 2.5 millibaari). Kuivkapi atmosfäär ringles pidevalt läbi puhastussüsteemi, milleks oli filter aktiivsõega lendunud orgaaniliste ainete sidumiseks, molekulaarsõelad veeauru sidumiseks ning aktiveeritud vask hapniku sidumiseks. Filter oli ka sissetuleva gaasi tolmut puhastamiseks. Ringlevat gaasi jahutati jahutusveega.

Vaatamata kuivkapis olevatele suurepärastele töötingimustele tuleb hoolikalt jälgida, et kapi atmosfäär ei saastuks välisõhuga. Lüüside sisemisi ukse ei tohi avada enne, kui lüüsis on eemaldatud välisõhk. Samuti peab välise ukse avamisel veenduma sisemise ukse ja kraani kinniolekus. Hoolikas tuleb olla ka teravate esemetega (skalpell, süstlad, pipetiotsad, pintsetid) töötamisel vältimaks aukude tekkimist kinnastesse.

4.1.2 Kasutatud UV-Vis spektrofotomeeter

Mõõtmised teostati kahekiirelisel Perkin-Elmeri UV-Vis spektrofotomeetril Lambda 40 või Lambda 2S. Spektrofotomeetrite pilu laius oli 2 nm, spektri skanneerimiskiirus 240 nm/min. Spektrid registreeriti silumisteguriga 4.

Spektrofotomeetri mõõtekiire küvetikamber oli viidud kuivkappi, kasutades selle ühendamiseks spektrofotomeetriga kahte 2 meetri pikkust kvartskiudvalgusjuhti, mis olid õhukindlalt viidud läbi kuivkapi seina. Võrdlusküvett puhta solvendiga asus spektrofotomeetri sisemises küvetikambris kuivkapist väljas. Kogu spektrofotomeetri tööd juhiti läbi arvuti, kasutades programmi UVWinLab 2.80.03, mis oli loodud spektrofotomeetri tootja poolt. Hilisemaks matemaatiliseks töötluks imporditi spektrite andmed programmi MS Excel.

4.1.3 Teised kasutatud töövahendid

Võrdlusküvetina kasutati 1 cm kihi paksusega teflonkorgiga kvartsküveti. Mõõteküvetina kasutati 1cm kihi paksusega kvartsküveti. Küvett oli suletud plastikust keeratava korgiga, milles oli teflon/silikoon tihend. Küvetis olevaid lahuseid segati tefloniga kaetud magnetsegaja pulgaga magnetsegajagal. Titrante lisati lahustele läbi tihendi Hamilton Gastight süstaldega (50 µl ja 100 µl). Kuivkapis kaaluti aineid ja solveente analüütilise kaaluga Mettler-Toledo AB204.

4.2 Kasutatud kemikaalid

4.2.1 Atsetonitriil

Kasutatud spektrofotomeetriline meetod esitab solvendile küllaltki karmid nõuded. See peab olema miinimumini viidud UV-Vis spektrialas neeldumisspektrit omavate lisandite, eriti aluseliste, happeliste ja valgustundlike lisandite sisaldusega. Keskkonna happelisuse muutmisel või lahuses olevate ainete fotolüüsil töö käigus võivad lisandite vormid, seega ka neelduvusspektrid muutuda ja põhjustada registreeritavates spektrites anomaaliaid. Samuti on oluline, et solvent ei sisaldaks olulisel määral aluste ja/või hapetena käituvaid “nähtamatuid” aineid (nt H₂O, NH₃ jt), sest ka need võivad mõjutada tulemusi (eelkõige suruda skaala ulatust kokku). AN-s, kui küllaltki inertses solvendis, on mitmed lisanditest põhjustatud efektid võimendunud. Enamasti ei ole lisandeid täielikult võimalik välistada, mistõttu on soovitatav hoida nende ühtlaselt madalat taset ning hinnata võimalike oluliste lisandite hulka, et püstitatud kriteeriumitele mittevastavad katsed jätta kõrvale lõpptulemuste saamisel. On leitud [44, 70, 71], et isegi kõrge puhtusastmega AN sisaldab lisandeid (akrüülnitriil, vesi, süsivesinikud, ammoniaak, etaanhape, aldehüüdid jne) ning mitmed neist tekivad valguse, õhuhapniku, teiste lisandite ning katalüsaatorite toimel.

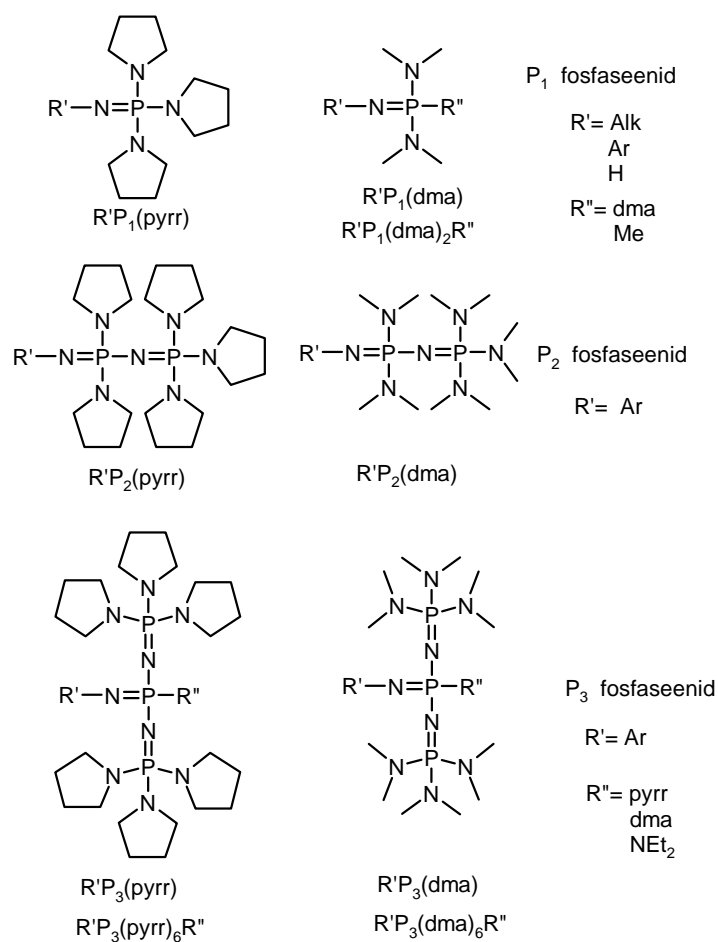
Käesoleva töö raames püstitati eesmärgiks kasutada võimalikult kuiva AN, veesisaldusega alla 0.005%, nagu varasematel [2] sedalaadi mõõtmistel. Enamik kommertsiaalseid AN marke, mis on piisava kuivusega ei kõlba kvantitatiivseteks spektrofotomeetristeks töödeks lühikestel lainepikkustel UV alas, kuna need sisaldavad lisandeid, mis neelavad UV kiirgust.

Antud töös kasutati Romili AN (>99.9%, Super Purity Solvent (far UV), veesisaldusega <0.005%, veesisaldus on täiendavalt määratud kulonomeetrilise Karl Fischeri tiitrimisega

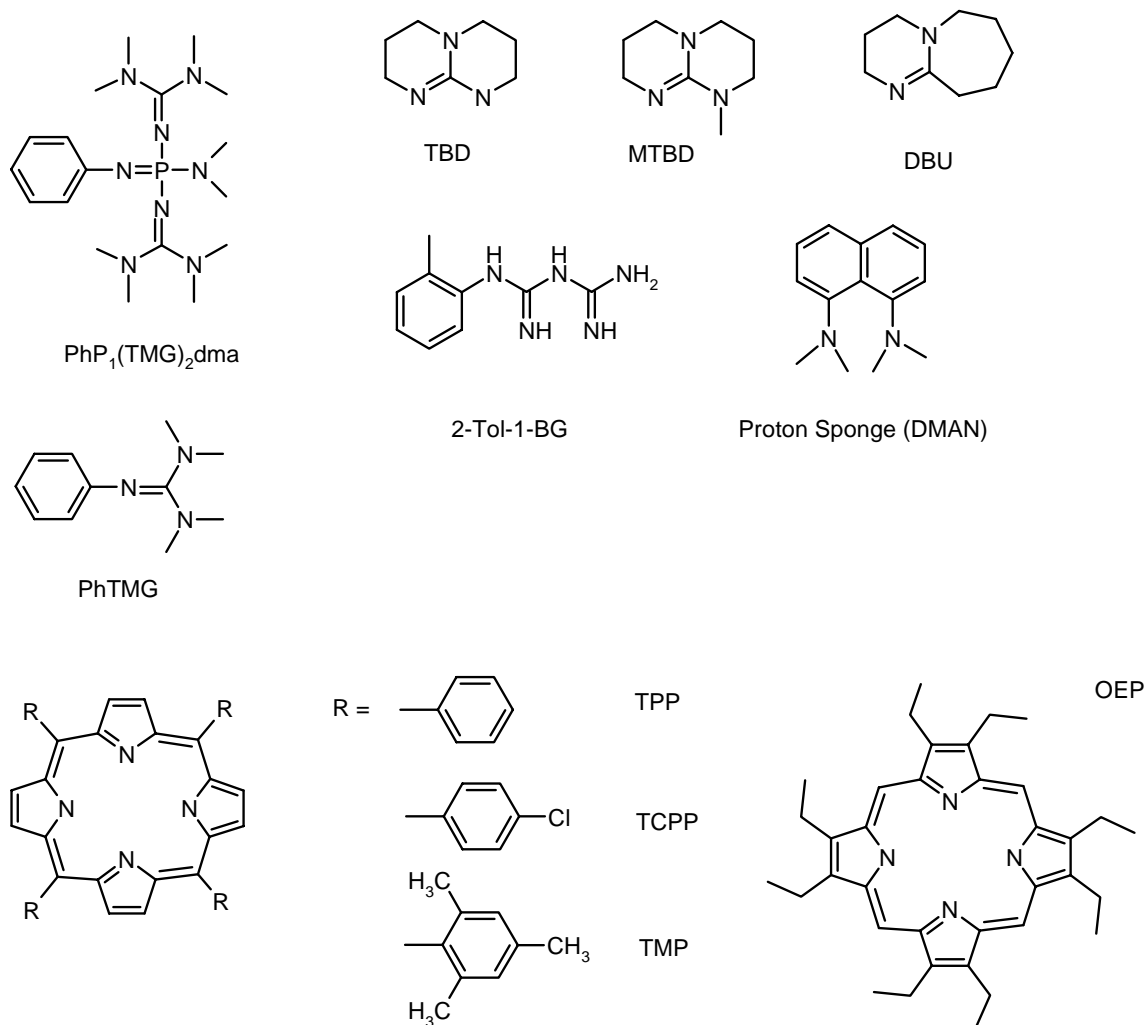
ja saadud <0.004%) vastas püstitatud kriteeriumitele ning skaala koostamisel kasutati ainult seda ilma eelneva puhastamiseta. Pikemaajaliselt säilitati seda külmkapis +4 °C juures, kasutamiseks villiti see kuivkapis väiksematesse pudelitesse ümber.

4.2.2 Uuritud alused

Töös uuritud ained valiti välja arvestades nende huvipakkuvust, nende ning nendega sarnaste ainete teadaolevaid pK_a väärtusi erinevates keskkondades [1, 2, 3, 5, 46, 53, 72], samuti nende struktuuri, asendajaid, spektraalomadusi ja kättesaadavust. Uuritud aluste hulka kuulus suur hulk arüül- ja alküülfosfaseene. Järgnevatel skeemidel on toodud uuritud aluste struktuurid ja kasutatud lühendid.



Joonis 1. Käesolevas töös uuritud fosfaseenide struktuurid ja lühendid.



Joonis 2. Käesolevas töös uuritud mõningate aluste struktuurid ja lühendid.

Fosfaseenid **A1-A7**, **A13**, **A18**, **A27**, MTBD (**A19**) [73], fosfaseenid **A9-A12**, **A14-A16**, **A20**, **A25**, **A31**, **A34**, **A44**, **A46**, **A55**, **A59**, TBD (**A17**), pürrolidiin (**A33**), 1,8-bis(dimetüülamino)naftaleen (Proton Sponge, DMAN) (**A36**) [53], fosfaseenid **A22-A24**, **A26**, **A29**, **A30**, **A37**, **A38**, **A42**, **A52**, DBU (**A21**), 2-fenüül-1,1,3,3-tetrametüülguanidiin (PhTMG) (**A28**), 1-(2-tolüül)biguanidiin (2-Tol-1-BG) (**A32**), trietüülamiin (**A35**), 4-pürrolidinüülpüridiin (**A40**), 4-(dimetüülamino)püridiin (**A41**), 4-aminopüridiin (**A43**), bensüülamiin (**A45**), 2-aminoakriidiin (**A47**), 2-amino-1-metüülbensimidasool (**A48**), 2-aminobensimidasool (**A49**), 2,3-diaminopüridiin (**A50**), 2,4,6-trimetüülpüridiin (**A51**), 2,6-diaminopüridiin (**A53**), 2-aminopüridiin (**A54**), 4-metoksüüpüridiin (**A56**), 3-aminopüridiin (**A57**), 2,6-dimetüülpüridiin (**A58**), 2-metüülpüridiin (**A60**) [53], püridiin (**A61**) [35, 74], 4-metoksüaniliin (**A63**), 2-metüülkinoliin-8-amino (**A64**), N,N-dimetüülaniliin (**A65**), aniliin (**A66**),

2-metüülaniin (**A67**), 4-bromoaniin (**A76**) [53], OEP (**A62**), TPP (**A68**), TMP (**A70**), TCPP (**A72**), 2-metoksüüridiin (**A73**), 3-kloropüridiin (**A75**), 2,6-dimetoksüüridiin (**A82**), 2-kloropüridiin (**A84**) [74], 2-nitroaniin (**A89**), 2-nitro-4-kloroaniin (**A90**) [75] on kasutusel olnud varasemates töödes ning nende ainete puhastamise käik on ära toodud seal. 5-nitrobensimidasooli (**A69**) (Aldrich, 98%), difenüülmetüülfosfiini (**A71**) (Aldrich, 99%), 2,4-difluoroaniini (**A77**) (Aldrich, 99%), 4-nitroaniini (**A85**) (sünteesitud O. Karaski poolt 1957. aastal) kasutati ilma eelneva puhastamiseta. 1-naftüülamiin (**A74**) (REAKHIM, “puhas analüüsi jaoks”) sublimeeriti normaalarõhul kuivatatud argooni atmosfääris ja ainet hoiti aineid eksikaatoris (kuivatajaks kaaliumhüdroksiid (KOH)). 4-(trifluorometüül)-aniin (**A78**) (Aldrich, 99%) destilleeriti vaakumis kaltsiumhüdriidilt (CaH₂). 2-kloroaniin (**A79**) (Fluka, ≥ 98%) destilleeriti fraktsioneerivalt vaakumis CaH₂ pealt. 3-nitroaniin (**A80**) (REAKHIM, “puhas”) kristalliseeriti ümber etanoolist ning etanooli ja vee segust. Solvendid eemaldati rotaatoriga ja ainet hoiti eksikaatoris (kuivatajaks KOH). 3-nitro-4-fluoroaniin (**A81**) (Aldrich, 97%), 2,5-dikloroaniin (**A86**) (Aldrich, 99% (GC)), difenüülamiin (**A87**) (REAKHIM, “puhas”), 2,6-dikloroaniin (**A88**) (Aldrich, 98%) kristalliseeriti ümber etanooli ja vee segust. Solvent eemaldati rotaatoriga ning aineid hoiti eksikaatoris (kuivatajaks KOH). Trifenüülfosfiin (**A83**) (Aldrich, 97%) kristalliseeriti ümber etanoolist. Alused **A8** ja **A39** on sünteesinud teadur T. Rodima ja on käesolevas töös esmakordselt kasutusel.

4.2.3 Uuritud happed

Suur osa käesolevas töös kasutatud happeid on valmistatud Vene Teaduste Akadeemia Siberi Osakonna Orgaanilise Keemia Instituudis Novosibirskis ning nende sünteesi käik on ära toodud järgmistes allikates: **H1** [61], **H2**, **H13**, **H15** [76], **H3** [77], **H4**, **H17-H19**, **H30** [78], **H5**, **H6** [79], **H12**, **H31**, **H35**, **H38**, **H41**, **H43**, **H46**, **H50** [80], **H21** [81], **H22**, **H27**, **H37**, **H44** [82], **H28** [83] ja **H45** [84], **H33** [85], 1-perfluoronaftooli (**H25**) [84] sublimeeriti kaks korda ja 2-perfluoronaftooli (**H29**) [84] sublimeeriti üks kord normaalarõhul. Pentafluorofenooli (**H26**) kasutati kahte erinevat ilma eelneva puhastamiseta: Novosibirskist [86] ja Aldrich 99+%. 1,2,3,4,5,6,7,8-oktafluorofluoreen (**H8**), fluoradeen (**H9**), 9-tsüanofluoreen (**H16**) ja metüülfluoreen-9-karboksülaat (**H10**) on saadud annetuseks professor R. W. Tafti laborist Kalifornia Ülikoolist Irvine’ist. 4-metüülfenüülmaloonnitril (**H36**) on saadud E. M. Arnett’ilt [87]. 2-nitrofenooli (**H11**) (Fluka, > 99%) sublimeeriti 1 kord ja 2,4,6-tribromofenooli (**H20**) (REAKHIM, “puhas”) sublimeeriti 2 korda normaalarõhul, pentabromofenool (**H34**) (Aldrich, 95%) kristalliseeriti

ümber etanooli ja vee segust ning kuivatati difosforpentaoksiidil (P_2O_5), 4-(trifluorometüül)-2,3,5,6-tetrafluorofenooli (**H40**) (Aldrich, 95%) ja 2,3,5,6-tetrafluorofenooli (**H23**) (Aldrich, 97%) vaakumdestilleeriti. Pentaklorofenooli (**H32**) (Aldrich, 99+%) kasutati ilma eelneva puhastamiseta. Fenoolid **H67** ja **H68** ning aniliin **H14** on saadud Ukraina Rahvusliku Teaduste Akadeemia Orgaanilise Keemia Instituudist Kiievist L. M. Yagupolskii'lt ning neid aineid kasutatakse käesolevas töös esmakordselt. Üks aniliin **H24** on saadud samast, kuid selle süntees on varem kirjeldatud [88]. Pentakis(trifluorometüül)-fenool **H59** ja -aniliin **H7** on saadud Ukraina Rahvusliku Teaduste Akadeemia Orgaanilise Keemia Instituudist Kiievist A. A. Kolomeitsev'ilt. Kõikidest teistest kasutatud hapetest on varem koostatud hapete skaala ning nende päritolu teada [72].

4.2.4 Happeline ja aluseline titrant

Kasutatud spektrofotomeetriline meetod seab happelisele ja aluselisele titrandile teatud nõuded. Nimelt on spektraalandmetest saadavate arvutustulemuste täpsus oluliselt halvendatud kui titrantideks kasutatavad ained neelavad lainepikkuste vahemikus, mida kasutatakse arvutustes, ja seda ei arvestata. Veel keerulisemaks kujuneb olukord sellisel juhul, kui titrantidena kasutatud happe ning sellega konjugeeritud aluse või aluse ning sellega konjugeeritud happe molaarsed neeldumiskoeffitsiendid on erinevad. Eelpool toodud juhtudel on tarvis leida vastavad parandused, tiitrides esimesel juhul puhast solventi vastavalt happe või alusega, teisel juhul lisaks veel seejärel teise titrandiga ning spektrid salvestada. Saadud spektritest ning kaalumisanalüüsidest on võimalik leida lisatud titrantidele vastavad parandused. Enamasti on võimalik ja aja kokkuhoiu mõttes soovitatav valida titrantideks sellised alused ja happed, mis ei neela valgust eksperimendi seisukohalt oluliste lainepikkuste vahemikes. Lisaks eelpoolmainitule peavad kasutatavad happed ning alused olema piisavalt tugevad, et protoneerida või deprotoneerida uuritavaid aineid. Titrantidena kasutatavad ained ja nende konjugeeritud vormid peavad olema stabiilsed, protoneerumis- ja deprotoneerumisprotsess pöörduv, ioonne vorm võimalusel delokaliseeritud laenguga, et maha suruda võimalikke assotsiatsiooniprotsesse. Need ei tohiks katalüüsida solventi ja uuritavate ainete lõhustumist ja polümeriseerumist. Sobivate titrantide valikul tuleb arvestada ka nende kättesaadavust ja ohutust.

4.2.4.1 Happelise titrandi valik

Antud töös uuriti ka küllalt nõrkasid aluseid, seega oli vajalik, et titrandina kasutatav hape oleks piisavalt tugev, et uuritavaid aluseid protoneerida. Sobivaid piisavalt tugevaid ja kättesaadavaid happeid ei ole just palju. Varem on happelisuste uurimisel atsetonitriilis happelise titrandina kasutatud põhiliselt perkloorhapet [44]. Perkloorhappel on aga olulisi puudusi. Veevaba perkloorhape on väga ebastabiilne ning seetõttu hoitakse seda vesilahusena. Mõõtmistel kasutamiseks perkloorhappe lahus veetustatakse äädikhappeanhüdriidiga ning saadud perkloorhappe lahusest äädikhappes valmistatakse happeline titrant. Kuna sellisel meetodil viiakse uuritavasse lahusesse küllalt suur kogus äädikhapet, siis on oht, et see mõjutab saadavaid tulemusi.

Varem on meie uurimisgrupis edukalt kasutatud hapete ja aluste uurimisel happelise titrandina trifluorometaansulfoonhapet (TfOH) (Aldrich, 99+%), mis oli piisavalt puhas ja mõõtmistel kasutatav ilma eelneva puhastamiseta. TfOH säilitati külmas pöördlihvorgiga katseklaasis, mis omakorda asus P₂O₅ peal suuremas lihvorgiga katseklaasis. Kuna TfOH on väga agressiivne hape ja kuivkapis oleks olnud selle ülekanamine ja säilitamine äärmiselt tülikas, siis kaaluti tööks kuivkapis TfOH standardlahuse jaoks viaali väljaspool kuivkappi tõmbe all, AN lisati kuivkapis.

4.2.4.2 Aluselise titrandi valik

Alusena kasutatav aine peab lisaks eelpoolmainitud üldistele titrantidele esitatavatele nõuetele täitma veel mõningaid tingimusi. See peab olema piisavalt tugev, et deprotoneerida kõige tugevamate aluste konjugeeritud happeid ja kõige nõrgemaid happeid. On teada [89], et üldiselt aluse homo- ja heteroassotsiatsiooni protsessid on seda tugevamalt väljendunud, mida tugevam on alus, mida enam on see protoneeritud ning mida halvemini on aluse protonisatsiooni tšenter varjestatud. Seega on suhteliselt nõrgalt solvateerivas keskkonnas oht mitmesuguste assotsiatsiooniprotsesside küllaltki tugevaks väljendumiseks. Seetõttu on oluline, et aluselise titrandi ioniseerunud vormi laeng oleks võimalikult delokaliseeritud ning happelised prootonid hästi varjestatud. Alus ei tohi olla väga tugev ($pK_a \geq 30-32$), sest on andmeid [44, 49] sellest, et AN laguneb või polümeriseerub superaluste juuresolekul.

Suure hulga aluste mõõtmisel kasutati aluselise titrandina kättesaadavat, lihtsalt puhastatavat ning lisandite suhtes suurema vaevata kontrollitavat trietüülamiini (Et₃N) (A35). Et₃N heaks omaduseks on ka see, et selle protoneerunud vormi liikuv prooton on

steriliselt kaitstud alküülrühmade poolt ning see ei kaldu moodustama assotsiaate ning selle $pK_a(\text{AN}) = 18.82$. Et_3N (Aldrich, 99%) oli puhas ja kasutati ilma eelneva puhastamiseta [74]. Kuna tugevate aluste ja nõrkade hapete deprotoneerimiseks on vaja tugevamat alust kui Et_3N , võeti aluselise titrandina aluste ja hapete mõõtmisel kasutusele etüülimino-tris(pürrolidino)fosforaan – $\text{EtP}_1(\text{pyrr})$ (**A9**) (> 98%) ja *tert*-butüülimino-tris-(pürrolidino)fosforaan – $t\text{-BuP}_1(\text{pyrr})$ (**A10**) (Fluka, $\geq 98\%$). Alküülfosfaseenidel on positiivne laeng hästi delokaliseeritud ja spektraalsete omaduste poolest on need sobivad ained aluseliseks titrandiks.

Kuna fosfaseenide $\text{EtP}_1(\text{pyrr})$ $pK_a(\text{AN})=28.88$ ja $t\text{-BuP}_1(\text{pyrr})$ $pK_a(\text{AN})=28.42$, siis tugevamate aluste ja nõrgemate hapete deprotoneerimiseks on tarvis veelgi tugevamat alust. Selleks kasutati aluselise titrandina fosfaseeni $\text{EtP}_2(\text{dma})$ (> 98%). See titrant ei ole kõige sobivam seetõttu, et ta hakkab AN-i polümeriseerima ning titrandi lahust ei saa kasutada kauem kui 8 tundi. Kõikide aluste standardlahused AN-s valmistati kuivkapis.

4.3 Happelis-aluseliste tasakaalude uurimine

4.3.1 Standardlahuste valmistamine

Lahuste valmistamiseks vajalikud 4 ml boorsilikaadist ja teflontihendiga korgiga viaalid kuumutati eelnevalt vähemalt kuus tundi kuivatuskapis $150\text{ }^\circ\text{C}$ juures ja lasti jahtuda eksikaatoris P_2O_5 peal.

Uuritavate ainete standardlahused valmistati kuivkapis. AN ja vedelad ained kanti viaalidesse Pasteur'i pipetiga, tahked ained spaatliga. Selleks kaaluti viaali umbkaudu soovitatav kogus ainet (0.1-15 mg) ning seejärel viidi viaali pipetiga vajalik kogus AN (umbes 1.5-3.5 ml). Et käesolevas töös ei olnud lahuste täpsed kontsentratsioonid vajalikud, sai töötada väga väikese ainete kuluga. "Nähtamatute" ainete mõõtmisel, kui on tarvis kasutada täpseid kontsentratsioone, kaaluti ainet vähemalt 10 mg ning esialgsetest lahustest tehti lahjendused.

Et_3N , $t\text{-BuP}_1(\text{pyrr})$, $\text{EtP}_1(\text{pyrr})$ ja $\text{EtP}_2(\text{dma})$ lahused valmistati kuivkapis, selleks kanti pipetiga viaali aluseline titrant ning seejärel lisati AN. Kuna Et_3N on väga kergesti lenduv aine, siis selle lahus valmistati nii, et kõigepealt kanti viaali AN ja seejärel alles alus. Saadud lahuste kontsentratsioonid varieerusid ligikaudu 8×10^{-4} kuni 4×10^{-2} M.

TfOH kaaluti kuivkapist väljas tõmbekapi all viaali, õhuga kokkupuute aeg püüti hoida minimaalne. AN lisati kuivkapis. Happe lahuste kontsentratsioonid olid 8×10^{-3} kuni 3×10^{-2} M. Suuremate kontsentratsioonide puhul tehti esialgselt lahusest lahjendused. Happelise ja aluselise titrandi lahuste valmistamisel prooviti nende kontsentratsioonid saada väikeste erinevustega, et uuritavate lahuste tiitrimisel kuluks titrante enamvähem võrdselt.

4.3.2 Lahuste tiitrimine ja spektrite registreerimine

Kogu töö toimus kuivkapis 23-27 °C juures. Temperatuuri reguleeriti jahutusvee voolamise kiirusega ja toatemperatuuri muutmisega ning püüti hoida võimalikult 25 °C juures. Sellisel viisil temperatuuri hoidmine õnnestus küllalt hästi.

Teflonkorgiga suletavasse võrdlusküveti kanti pipetiga puhas AN ning toodi kuivkapist välja spektrofotomeetri sisemisse küvetikambrisse ja registreeriti spekter. Selle spektri põhjal otsustati AN kvaliteedi üle. Soovitavalt pidi 190 nm juures olema neelduvus 0.8 kuni 1 AU ning sujuvalt vähenema alates 215 nm.

Uuritavate lahuste tiitrimine viidi läbi keeratava korgiga kvartsist küvetis, milles asus magnetsegaja pulk lahuste segamiseks. Spektrite registreerimiseks pandi küvetti kuivkapis asuvasse välimisse küvetikambrisse. Esialgu kanti küveti puhas AN ja registreeriti selle spekter, veendumaks, et selle spektrofotomeetrilised omadused vastaksid nõuetele. Välimise küvetikambri AN-i spekter oli peegelpilt sisemise küveti kambri AN-i spektrist, kuigi neelduvus 190 nm juures võis olla väiksem, harilikult 0.7 AU ringis.

Tiitrimisküveti kanti AN ja lahused pipetiga, titrante lisati Hamilton Gastight süstaldega läbi küvetikorgis asuva teflon/silikoon tihendi.

Küveti kanti Pasteur'i pipetiga uuritava(te) aine(te) lahus(ed). Seejärel registreeriti saadud lahuse UV-Vis spektrid muutes aine(te) indikaatorsuhet(eid) happe ja aluse lahuste lisamisega. Peale igakordset titrandi lisamist segati lahuseid magnetsegajal. Spektrite kogumisse, mis sisaldas 3-10 spektrit puhaste ainete korral ja 10-30 spektrit segude korral kuulusid kindlasti aluselise ja happelise piirvormide spektrid.

Kuigi iga päeva alguses uusi lahuseid ei valmistatud, ei paistnud sellest probleemi olevat. Uut tüüpi ainetel võeti päeva alguses puhta aine spekter, et kontrollida nende UV-Vis spektrite põhjal ainete spektroskoopilist puhtust. Selleks pidi spekter nägema välja samasugune, kui valmistamise päeval valmistatud lahuse spekter ja isosbestilised punktid pidid jääma teravaks. Kui oli teada, et uuritav aine püsib AN-s ka pikemat aega, siis

kasutati sama lahust mitu päeva ilma vahepeal puhta aine spektrit võtmata. Kõige kauem kasutati uuritavate ainete lahuseid 5 päeva, üldiselt üle 2 päeva aga neid ei kasutatud. Tugevamate aluste lahuseid ei olnud võimalik kasutada üle ühe päeva.

Mõõdetud ainete lahustes iga kord täiendavalt veesisaldust ei määratud, kuna võeti kasutusele kõik abinõud, et võimalikult väikeses koguses vett satuks uuritavatesse lahustesse. Kasutatud AN oli küllalt kuiv (4.2.1) ning pudeli avamine ja AN ümbervillimine väiksematesse pudelitesse toimus kuivkapis. Kasutatud viaale ja aineid kuivatati hoolikalt. Aegajalt määrati peale töö lõppu jääkides veesisaldus kulonomeetrilise Karl Fisheri tiitrimisega. Kui jääkide nõu oli kuiv, siis veesisaldus jäi alla 0.004%, kui aga jääkide nõu oli kaua aega kuivkapist väljas ja jääke vähe, siis saadi ka veesisaldusi kuni 0.006%, kuid tõenäoliselt see ei peegelda tegelikku olukorda mõõtmisel.

Küveti puhastamiseks loputati küvetti kolm korda väikese koguse puhta AN-ga ja lasti kuivada või kuivatati väikeses lüüsis madaldatud rõhul.

Eelnevas arutelus (3.1) selgus, et antud meetodil, kus mõõdetakse suhtelisi happelisusi, ei ole niivõrd olulised mitte absoluutsed, vaid suhtelised kontsentratsioonid. Lähtelahuste absoluutsed kontsentratsioonid omavad tähtsust vaid sedavõrd, et oleks lihtsam valmistada mõõdetavaid lahuseid. Mõõdetavate ainete segude lahused valmistati küvetti nii, et neis oleksid kummagi aine piirvormide neelduvuse erinevus analüütiliste lainepikkuste vahemiku maksimumis vähemalt 0.3 ühikut ja segus summaarselt 0.4 kuni 1.4 ühikut. Suhteliste kontsentratsioonide võimalikult täpseks määramiseks registreeriti kõikide küvetti kantud lahuste massid 0.1 mg täpsusega. Tiitrimisel lisatud happelise ja aluselise titrandi mass ning tilkade arvud registreeriti samuti. Neid kasutati hilisemates arvutustes spektrite korrigeerimiseks. Selle alla kuulus vajadusel spektrite baasijoone korrigeerimine ning tiitrimise käigus tekkinud lahjenemise arvesse võtmine. Lahjenemise arvestamiseks korrutati iga spekter läbi arvuga, mis näitab, mitu korda on uuritava(te) aine(te) lahus lahjenenud peale happelise või aluselise titrandi lisamist.

Segudes olid uuritavate ainete kontsentratsioonid vahemikus ligikaudu 4×10^{-6} kuni 4×10^{-4} M, puhaste ainete lahuste kontsentratsioonid 8×10^{-6} kuni 7×10^{-4} M. Üritati kasutada võimalikult lahjasid lahuseid, et assotsieerumisprotsessid oleksid maha surutud ning lahuses esinev happelis-aluseline tasakaal vastaks võrrandile 4..

4.4 Arvutusmeetodid

Käesolevas töös kasutatud arvutusmetoodika põhimõte on varem leidnud suhteliselt vähe kasutust. Ilmselt on selle peamiseks põhjuseks asjaolu, et paljude huvipakkuvate hapete ja aluste happelise ja aluselise piirvormi UV-Vis spektrid on väga sarnased ning seetõttu ei saa kasutatud meetodeid nende puhul rakendada. Samuti on mõned neist meetoditest üsna arvutusmahukad.

Tiitrimisel lisati aluste uurimise korral segu lahusele esmalt aluselist titranti, kuni titrandi edasine lisamine spektrites muutusi ei põhjustanud. Järgnes happelise titrandi lisamine neelduvusspektri järgmise mittemuutumiseni. Hapete mõõtmisel lisati esmalt happelist titranti, seejärel aluselist titrant kuni happelise ja aluselise piirvormi saavutamiseni. Puhaste ainete spektrid ja mõningate segude spektrid on toodud lisades.

Uuritavate ainete segu lahuse erinevatel happelisustel registreeritud spektritest on võimalik arvutada nende ainete pK_a väärtuste erinevused. Ainete ΔpK_a väärtuste arvutustel kasutati aine indikaatorsuhte leidmiseks nii ühte kui ka mitut analüütilist lainepikkust, kusjuures analüütiline või analüütilised lainepikkus(ed) valiti välja arvestades ainete happelise ja aluselise vormi UV-Vis spektrite neeldumiste erinevuse maksimume ja võimaluse korral kasutati arvutusteks ainete spektrite isosbestilisi punkte. Arvutustes eelistati kasutada võimalikult pikki lainepikkusi, sest nendel on atsetonitriili lisandite, happelise ja aluselise titrandi UV-Vis neeldumiste ning muude segavate faktorite mõju kõige väiksem. Arvutused viidi läbi korrigeeritud spektritega. Kuna tegu oli väga lahjade lahustega, siis eeldati, et lahuses olevate ainete paaride happelise ja aluselise vormi aktiivsuskoeffitsientide jagatis on kõigi ainete puhul sama ning see taandub välja (võrrand 5.). Seega aktiivsuste asemel võib kasutada kontsentratsioone.

Kui ühes lahuses on kaks osaliselt protoneeritud alust või kaks osaliselt dissotsieerunud hapet, avaldub Lambert-Beeri seadus (eeldusel, et lahusti neelduvus on kompenseeritud, kihi paksus on võrdne kõikide liikmete korral ning arvesse võetud A^λ juures, samuti on kasutusele võetud normaliseeritud kontsentratsioonid: $[HA_1^{z+1}] = 1 - [A_1^z]$ ja $[HA_2^{z+1}] = 1 - [A_2^z]$) järgmiselt:

$$A^\lambda = [HA_1^{z+1}] \epsilon_{HA_1^{z+1}}^\lambda + [A_1^z] \epsilon_{A_1^z}^\lambda + [HA_2^{z+1}] \epsilon_{HA_2^{z+1}}^\lambda + [A_2^z] \epsilon_{A_2^z}^\lambda \quad (15.)$$

ϵ_x^λ on vastavate liikmete normaliseeritud kontsentratsiooni neelduvuskoeffitsient.

Võrrandi 15. saab kirjutada ümber järgmiselt:

$$A^\lambda = \varepsilon_{\text{HA}_1^{z+1}}^\lambda + \varepsilon_{\text{HA}_2^{z+1}}^\lambda + [A_1^z](\varepsilon_{A_1^z}^\lambda - \varepsilon_{\text{HA}_1^{z+1}}^\lambda) + [A_2^z](\varepsilon_{A_2^z}^\lambda - \varepsilon_{\text{HA}_2^{z+1}}^\lambda) \quad (16.)$$

Viies puhaste happeliste vormide molaarsed neeldumiskoeffitsiendid vasakule poole ja jagades võrrandi mõlemaid pooli liikmega $(\varepsilon_{A_2^z}^\lambda - \varepsilon_{\text{HA}_2^{z+1}}^\lambda)$, siis saame

$$\frac{A^\lambda - \varepsilon_{\text{HA}_1^{z+1}}^\lambda - \varepsilon_{\text{HA}_2^{z+1}}^\lambda}{(\varepsilon_{A_2^z}^\lambda - \varepsilon_{\text{HA}_2^{z+1}}^\lambda)} = [A_1^z] \frac{(\varepsilon_{A_1^z}^\lambda - \varepsilon_{\text{HA}_1^{z+1}}^\lambda)}{(\varepsilon_{A_2^z}^\lambda - \varepsilon_{\text{HA}_2^{z+1}}^\lambda)} + [A_2^z] \quad (17.)$$

Saadud võrrand kirjeldab sirget tõusuga $[A_1^z]$ ja vabaliikmega $[A_2^z]$. Antud lainepikkusel on kõik ε^λ konstantsed ja need on lihtsalt määratavad puhaste ainete lahuste happeliste ja aluseliste piirvormide spektritest. Kindla happelisusega lahuses on erinevatel lainepikkustel kõik võrrandi 17. liikmed peale kontsentratsioonide muutujad ning regressioonanalüüsi abil on võimalik leida need kontsentratsioonid. Kasutades normaliseeritud kontsentratsioone ning võrrandit 5. saame:

$$\Delta pK_a = \log \frac{[H^+][A_1^z]}{(1-[A_1^z])} - \log \frac{[H^+][A_2^z]}{(1-[A_2^z])} = \log \frac{[A_1^z](1-[A_2^z])}{(1-[A_1^z])[A_2^z]} \quad (18.)$$

See meetod on universaalne kuid selle rakendamisel on vaja puhaste ainete happelise ja aluselise piirvormi spektreid (nendest saab ε^λ -d) ning teada täpselt vastavate ainete kontsentratsioonide suhet segu ja puhaste ainete spektrite registreerimise lahustes.

Sageli on võimalik indikaatorsuhete leidmiseks kasutada lihtsamaid meetodeid. Lihtsaimate juhtude korral piisab selleks isegi ainult ainete segu vahepealsete ja piirvormide spektritest. Enamasti on vaja aga arvutustes kasutada ka puhaste ainete piirvormide spektreid. Siinkohal mõned näited:

A Lihtsaim on aine indikaatorsuhet leida siis kui on olemas lainepikkus λ , millel ühe aine happeline ja aluseline vorm ei neela ning teisel ainel ainult üks vorm (näiteks aluseline) neelab

$$\varepsilon_{\text{HA}_1^{z+1}}^\lambda = \varepsilon_{\text{HA}_2^{z+1}}^\lambda = \varepsilon_{A_2^z}^\lambda = 0 \quad \text{ja} \quad \varepsilon_{A_1^z}^\lambda \neq 0$$

Sellisel juhul lihtsustub võrrand 17.:

$$A^\lambda = [A_1^z] \varepsilon_{A_1^z}^\lambda \quad (19.)$$

ja selle aine indikaatorsuhe avaldub:

$$\frac{[A_1^z]}{[HA_1^{z+1}]} = \frac{A^\lambda}{A_{A^z}^\lambda - A^\lambda} \quad (20.)$$

kusjuures A^λ on ainete happelisi ja aluselisi vorme sisaldava lahuse ja $A_{A^z}^\lambda$ ainult ainete aluselisi vorme sisaldava lahuse neelduvus antud lainepikkusel.

B Kui ühel ainel on mingil lainepikkusel isosbestiline punkt, st happelise ja aluselise vormil on sama neelduvus ning teisel ainel neelab ainult üks vorm (näiteks aluseline)

$$\varepsilon_{HA_2^{z+1}}^\lambda = \varepsilon_{A_2^z}^\lambda \neq 0 \neq \varepsilon_{A_1^z}^\lambda \quad \text{ja} \quad \varepsilon_{HA_1^{z+1}}^\lambda = 0$$

siis võrrand 16. lihtsustub:

$$A^\lambda = [A_1^z] \varepsilon_{A_1^z}^\lambda + \varepsilon_{HA_2^{z+1}}^\lambda. \quad (21.)$$

Teise aine indikaatorsuhe avaldub sellisel juhul:

$$\frac{[A_1^z]}{[HA_1^{z+1}]} = \frac{A^\lambda - A_{HA^{z+1}}^\lambda}{A_{A^z}^\lambda - A^\lambda} \quad (22.)$$

$A_{HA^{z+1}}^\lambda$ on siin ainete segu ainult happelisi vorme sisaldava lahuse neelduvus antud lainepikkusel.

C Kui on olemas ainete segu lahuse spekter, mis sisaldab ainult ainete ühte vormi (näiteks aluselist), siis selle lahuse neelduvus avaldub vastavalt võrrandile 15.:

$$A^\lambda = [A_1^z] \varepsilon_{A_1^z}^\lambda + [A_2^z] \varepsilon_{A_2^z}^\lambda \quad (23.)$$

Selle võrrandi paremal poolel asuvaid korrutisi võib esitada kui mingite koefitsientidega b_n läbi korrutatud kummagi aine puhas aluselist vormi sisaldava lahuse neelduvust:

$$[A_1^z]_{\text{segus}} \varepsilon_{A_1^z}^\lambda = b_1^{A^z} A_{A_1^z \text{ puhas}}^\lambda \quad (24.)$$

ja

$$[A_2^z]_{\text{segus}} \varepsilon_{A_2^z}^\lambda = b_2^{A^z} A_{A_2^z \text{ puhas}}^\lambda \quad (25.)$$

Need koefitsiendid $b_n^{A^z}$ on konstantsed kõigil lainepikkustel, kus ε^λ -d ei ole võrdsed nulliga. Kombineerides võrrandeid 23., 24. ning 25. on võimalik leida ainete ainult aluselisi vorme sisaldava segu lahuse spektrist ning puhaste ainete aluselieid vorme sisaldavate lahuste spektritst koefitsiendid $b_1^{A^z}$ ja $b_2^{A^z}$ vähimruutude meetodi abil minimiseerides S_p üle lainepikkuste vahemiku:

$$S_p = \sum_{\lambda} \left[A^\lambda - \left(b_1^{A^z} A_{A_1 \text{puhas}}^\lambda + b_2^{A^z} A_{A_2 \text{puhas}}^\lambda \right) \right]^2 \quad (26.)$$

Saadud koefitsiendid $b_1^{A^z}$ ja $b_2^{A^z}$ kajastavad kummagi aine kontsentratsioonide suhet segus ja puhtas lahuses.

Analoogselt saab esitada sellise ainete segu, mis sisaldab mõlema aine happelise ja aluselise vormi neelduvust lainepikkusel λ kombineerides võrrandeid 16., 24., 25. ning tuues sisse dissotsiatsiooniastme α_n , mis tähistab kummagi aine aluselise vormi ning selle analüütiliste kontsentratsioonide suhet, saame:

$$A^\lambda = b_1^{A^z} A_{HA_1^{z+1} \text{puhas}}^\lambda + b_2^{A^z} A_{HA_2^{z+1} \text{puhas}}^\lambda + \alpha_1 b_1^{A^z} \left(A_{A_1 \text{puhas}}^\lambda - A_{HA_1^{z+1} \text{puhas}}^\lambda \right) + \alpha_2 b_2^{A^z} \left(A_{A_2 \text{puhas}}^\lambda - A_{HA_2^{z+1} \text{puhas}}^\lambda \right) \quad (27.)$$

Siit edasi saab analoogselt võrrandiga 26. leida vähimruutude meetodi abil minimiseerides S_s vastavad α_1 ning α_2 igal konkreetsel lahuse happelisusel üle lainepikkuste vahemiku:

$$S_s = \sum_{\lambda} \left\{ A^\lambda - b_1^{A^z} A_{HA_1^{z+1} \text{puhas}}^\lambda - b_2^{A^z} A_{HA_2^{z+1} \text{puhas}}^\lambda - \left[\alpha_1 b_1^{A^z} \left(A_{A_1 \text{puhas}}^\lambda - A_{HA_1^{z+1} \text{puhas}}^\lambda \right) + \alpha_2 b_2^{A^z} \left(A_{A_2 \text{puhas}}^\lambda - A_{HA_2^{z+1} \text{puhas}}^\lambda \right) \right] \right\}^2 \quad (28.)$$

Saadud α_1 ning α_2 asendatakse võrrandisse 5. ning siis avaldub see järgnevalt:

$$\Delta pK_a = \log \frac{\alpha_1 (1 - \alpha_2)}{(1 - \alpha_1) \alpha_2}. \quad (29.)$$

See, nn lineaarsete kombinatsioonide vähimruutude meetod on universaalne kasutamiseks ainete kattuvate neeldumiste puhul, ainuke lisatingimus on see, et ainete spektrid ei tohi olla identsed. Käesolevas töös selgus, et kui sarnaste neeldumisspektri kujudega ainete neeldumismaksimumide vahe on vähemalt 6 nm, siis on see meetod juba hästi rakendatav. Nimetatud meetod võimaldab leida ΔpK_a väärtuseid kuni 2.5 ühikut. ΔpK_a väärtuste arvutamiseks kasutati põhiliselt seda meetodit ning teistel meetoditel saadud tulemused langesid sellel meetodil saadutega enamasti hästi kokku.

D Happelise tsentriga konjugeeritud arüülrühma mitteomavaid aineid (nt **A9**, **A10**, **A13**, **A14**, **A15**, **A18**, **A33**, **A35** jt) nimetatakse “nähtamatuteks” alusteks/hapeteks ning selliste ainete arvutusmeetod on erinev eelmistest. Segus on “nähtamatu” alus/hape ja nähtav alus/hape, mida tiitritakse teadaoleva kontsentratsiooniga titrandiga. Lisatud titrandi massist ja kontsentratsioonist saadakse titrandi moolide arv, mis lisati küveti. Kasutades nähtava aluse/happe täielikult protoneeritud ja deprotoneeritud vormide neelduvusi ning segu täielikult protoneeritud ja deprotoneeritud vormide neelduvusi, arvutatakse nähtava aluse indikaatorsuhe ning teades nähtava aluse/happe kontsentratsiooni küvetis ning lisatud titrandi kogust, saab arvutada “nähtamatu” aluse/happe indikaatorsuhte. ΔpK_a arvutatakse seejärel nendest indikaatorsuhetest vastavalt võrrandile 5..

E Mõningad neutraalsed happed (**H23**, **H25**, **H26**, **H29**, **H33**, **H40**, **H45**) moodustavad antud töös kasutatud kontsentratsioonidel homoassotsiaate, mida püüti ka arvutustes arvesse võtta.

Homoassotsiaate moodustava happe HA_1^{z+1} analüütilise kontsentratsiooni saab avaldada:

$$C = [A_1^{z+1}] + [HA_1^{z+1}] + 2[(A_1 \cdots HA_1)^{2z+1}] \quad (30.)$$

Eeldatakse, et hape HA_1^{z+1} ja sellega konjugeeritud aluse A_1^z homoassotsiaatkompleksi $(A_1 \cdots HA_1)^{2z+1}$ neelduvuskoeffitsient ϵ on:

$$\epsilon((A_1 \cdots HA_1)^{2z+1}) = \epsilon(HA_1^{z+1}) + \epsilon(A_1^z) \quad (31.)$$

Võrranditest 30. ja 31. järeldub, et assotsiaatkompleksi moodustava happe spektrist määratav indikaatorsuhte väärtus ei ole enam lihtsalt $[A_1^z]/[HA_1^{z+1}]$, vaid

$$I = \frac{[A_1^z] + [(A_1 \cdots HA_1)^{2z+1}]}{[HA_1^{z+1}] + [(A_1 \cdots HA_1)^{2z+1}]} \quad (32.)$$

Võrrandist 7. avaldub homoassotsiatsioonikonstant:

$$K_{AHA} = \frac{a((A_1 \cdots HA_1)^{2z+1})}{a(A_1^z) \cdot a(HA_1^{z+1})} \quad (33.)$$

Kui võrrandis 33. asendada aktiivsused kontsentratsioonidega ning tuues sisse võrrandid 30. ja 32. saab avaldada assotsiaatkompleksi $[(A_1 \cdots HA_1)^{2z+1}]$ suhtelise kontsentratsiooni:

$$\frac{[(A_1 \cdots HA_1)^{2z+1}]}{C} = \frac{1 + \frac{1}{C \cdot K_{AHA}}}{2} - \sqrt{\left(\frac{1 + \frac{1}{C \cdot K_{AHA}}}{2} \right)^2 - \alpha(1 - \alpha)} \quad (34.)$$

kus

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{1}{I}} \quad (35.)$$

Nüüd on võimalik arvutada ka assotsieeruva happe indikaatorsuhte $[A_1^z]/[HA_1^{z+1}]$:

$$\frac{[A_1^z]}{[HA_1^{z+1}]} = \frac{1 - \frac{[(A_1 \cdots HA_1)^{2z+1}]}{C}}{1 - \alpha - \frac{[(A_1 \cdots HA_1)^{2z+1}]}{C}} \quad (36.)$$

Edasine ΔpK_a arvutus käib vastavalt võrrandile 5..

Kõik arvutused teostati tabelarvutusprogrammiga MS Excel.

5 Tulemused ja arutelu

5.1 Suhteliste aluselisuste mõõtmine

Käesoleva töö raames uuriti 38 aluse 56 paari happelis-aluselist tasakaalu. Koos varasemate töödega [35, 74] on skaalas 90 aluse 182 paari happelis-aluselist tasakaalu. Nende aluste spektrid on toodud lisades A1-A90. Lisades A91 kuni A95 on mõningad näited tiitritud segude spektrite kohta. Lisas A91 on näide segu tüüpilisest spektrest, lisas A92 on näide segu spektrist suure ΔpK_a korral, lisas A93 on näide sellise segu spektrist, kus ΔpK_a on väike. Sellisel juhul jääb mulje nagu oleks tegu puhta aine spektriga, isosbestilised punktid on teravad ja happe lisamisel muutus ühtlane. Lisas A94 on näiteks toodud sellise segu spekter, kus uuritavate puhaste ainete spektrid on suhteliselt sarnased ning lisas A95 on näide “nähtamatu” ja nähtava aluse segu spektrite kohta. Lisas A96 on toodud ära kokkuvõtlik tabel kõikidest mõõdetud ja skaalale läinud tasakaaludest.

Kõik uuritud aluste vahelised tasakaalud püstitusid kiiresti ning olid püsivad ja pöörduvad. Uuritavaid aineid sisaldavate lahuste happelise ning aluselise titrandiga tiitrimise käigus jäid spektrite isosbestilised punktid üldjuhul teravaks. Aniliinide korral mõningal juhul peale happelise piirvormi saabumist lahust alusega tagasi tiitrides saadud piirvormi neelduvusspekter oli intensiivsem. Kuigi assotsiatsiooniprotsessid võivad põhjustada spektrites moonutusi [90], ei ole päris kindel, et see oli põhjustatud just assotsiatsiooniprotsessidest. On teada, et aniliini homoassotsiatsioonikonstant $\log K_{\text{AHA}^+} = 0.6$ [2] ning eeldati, et antud töös uuritud erinevate asendatud aniliinide homoassotsiiooni konstandid on sarnased aniliini omale. Nii madalate kontsentratsioonide korral, nagu käesolevas töös kasutati, peaks assotsieerumine olema tagasi tõrjutud.

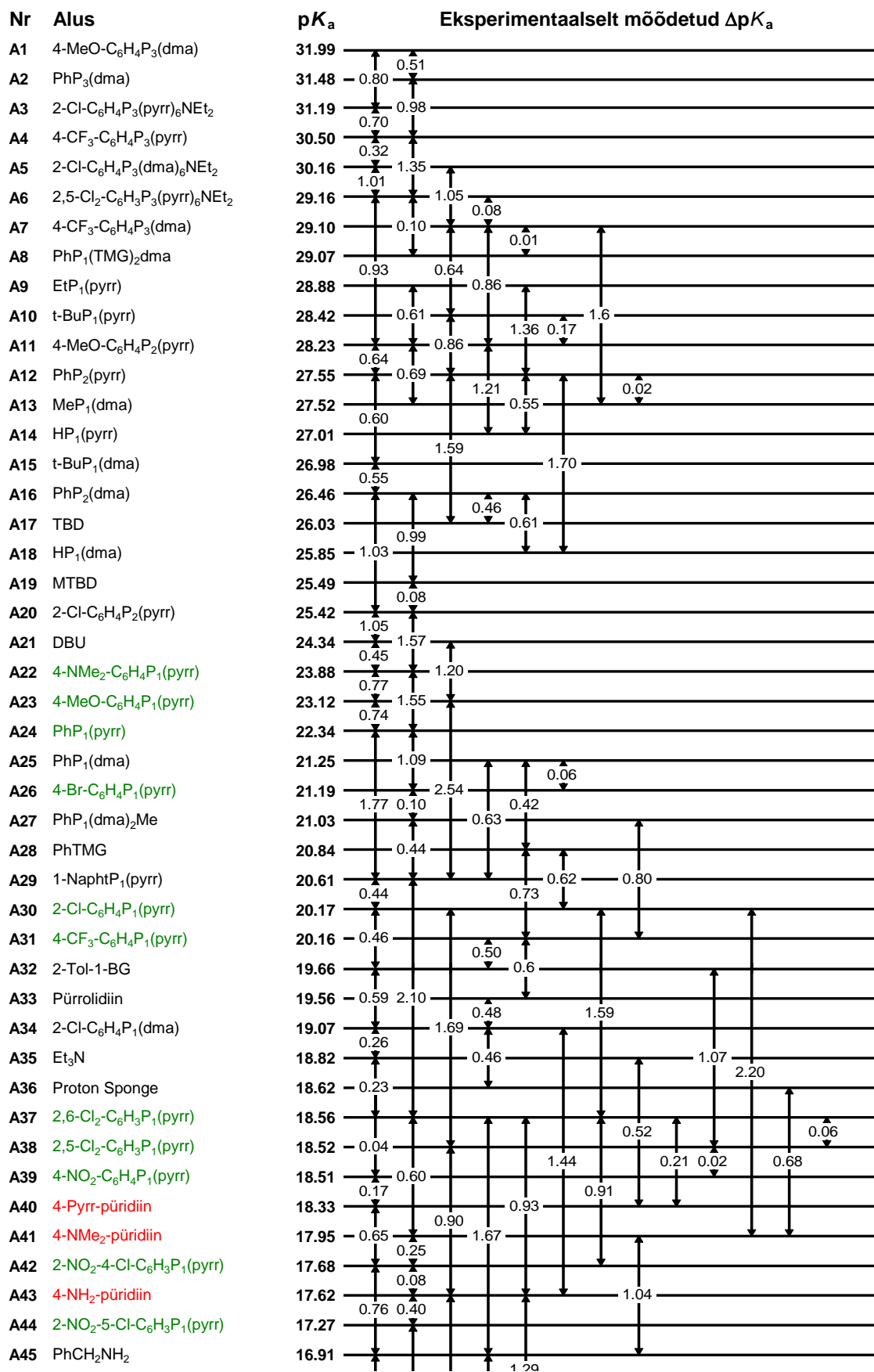
5.1.1 Suhteliste aluselisuste skaala koostamine

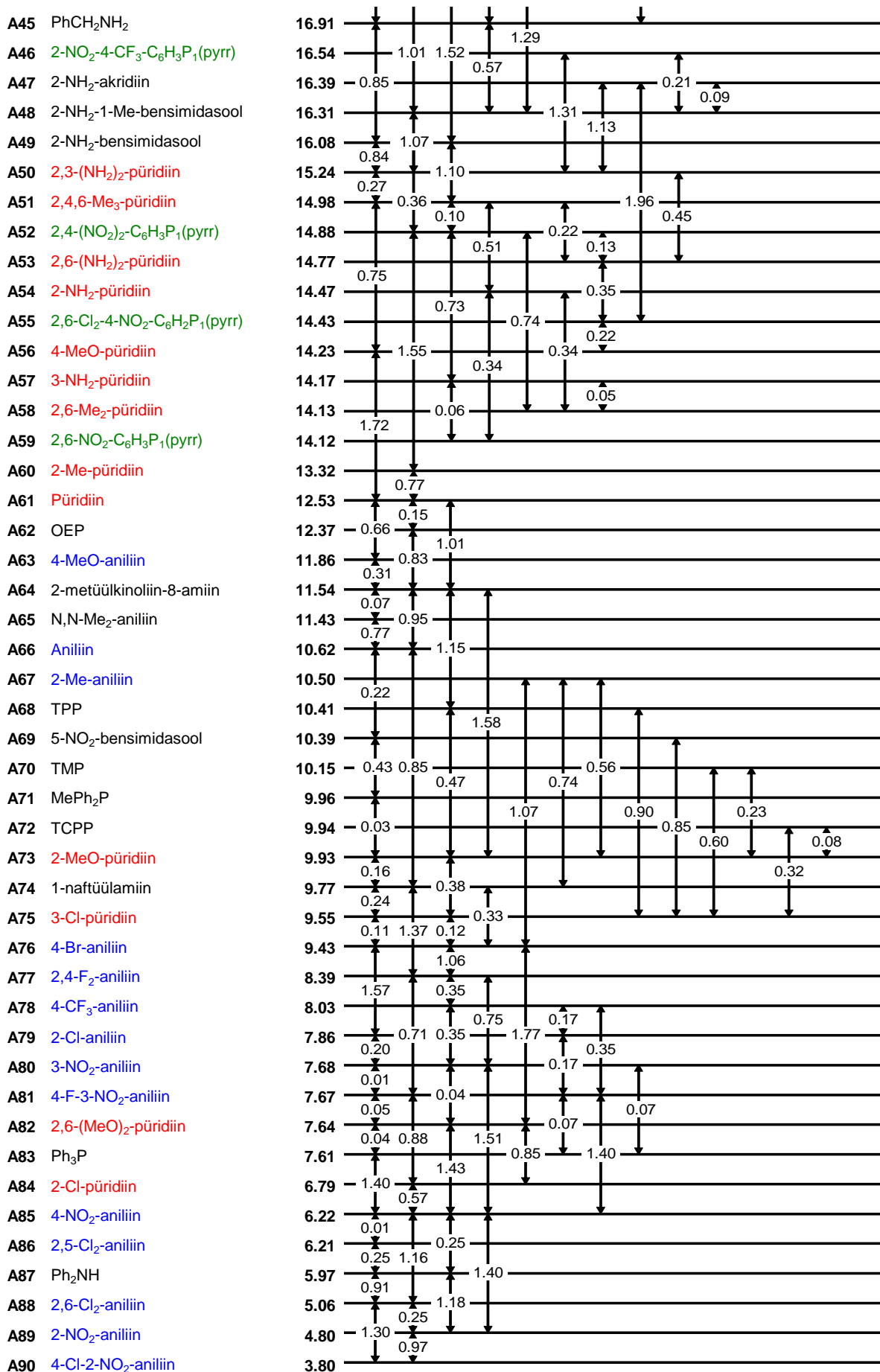
Iga konkreetse ainetepaari lahuse erinevatel happelisustel registreeritud spektrite põhjal arvutati selles olevate ainete pK_a väärtuste erinevused (4.4). Saadud tulemustest koostati ainete aluselisuste skaala (tabel 1), mis on juba olemasolevate kooskõlaliste skaalade [35, 74] pikendus ja oluline täiendus. Skaalal asuvate ainete suhteliste aluselisuste põhjal on leitud ainete absoluutsed pK_a väärtused ning nende standardhälve. Kogu skaala ulatus on kaetud vähemalt kahekordselt, see tähendab, et kõigi aluste omavahelised suhtelised

aluselisused on leitavad kombineerides vähemalt kahte erinevat mõõtetulemuste seeriat. Mitmekordselt kattuvad mõõtmised tõstavad tulemuste usaldusväarsust ja lubavad hinnata kooskõllalisust. Nendest andmetest on võimalik leida ka teineteise suhtes uurimata ainete suhtelised aluselisused mitmete erinevate mõõtmiste tulemusi kombineerides. Nende kokkulangevus vea piirides peaks näitama, et saadud tulemused on korrektsed.

Lihtsamate arvutusmeetoditega saadud tulemuste kokkusobivust keerulisema meetodi omadega (4.4 C) võeti kui kinnitust tulemuste korrektsusele. Erinevatel arvutusmeetoditel saadud tulemused langesid hästi kokku, jäädes üldjuhul standardhälbe (5.1.2) piiridesse. Suuremate erinevuste korral sai leida sellele põhjuse ning madalama usaldusväarsusega tulemused lõpptulemuse esitamisel kõrvale jätta. Skaalal esitatud ΔpK_a väärtused on enamasti mitmel arvutusmeetodil kokkulangevate väärtuste keskmised.

Tabel 1. Aluste suhteliste aluseliste skaala atsetonitrilis





5.1.2 Absoluutsete pK_a väärtuste leidmine

Andmaks skaalal olevatele ainetele absoluutseid pK_a väärtusi, peab skaala olema ankurdatud mõne sellise aine külge, mille pK_a AN-s on teada. See aine peaks olema heade spektrofotomeetriliste omadustega, samuti ei tohiks see aine anda homo- ja heteroassotsiaate.

Ankurpunkti valikul tuleb silmas pidada mitmeid aspekte: eelkõige ankuraine pK_a määramise meetodi korrektsust – termodünaamika printsiipidest kinnipidamist, vajadusel ainete aktiivsuste arvestamist, paralleelkatsete arvu, kooskõla teiste autorite poolt saadud väärtustega. Kuna enamasti on kasutatud pK_a väärtuste määramiseks potentsiomeetrilist tiitrimist, mille korral elektroodisüsteemi kaliibrimiseks on kasutatud pikraatpuhvleid, siis võib eeldada, et suurema usaldusväärsusega on need pK_a väärtused, mis on pikriinhappe pK_a (pK_a (AN) = 11.0 [91]) väärtuse lähedased.

Eelnevates töodes [35, 74] on neutraalsete aluste skaala ankurdatud Coetzee ja Padmanabhani poolt [89] leitud püridiini pK_a väärtuse (12.33) külge. Kuid uute andmete valguses oleks tarvis eelnevalt valitud ankurpunkt üle vaadata ja vajadusel korrigeerida.

Kirjanduses leiduvad pK_a väärtused antud töös uuritud aluste jaoks on tabelis 2. pK_a väärtuseid AN-s käesolevs töös mõõdetud aluste jaoks on suuremas osas olemas järgmistes allikates: Coetzee ja Padmanabhani töös [89] amiinide aluselisused (ka aniliini ja püridiini pK_a väärtused), Kolthoffi töodes [92, 93, 94, 95] nõrkade aluste aluselisused, Schwesingeri grupilt alküülfosfaseenide, amidiinide ja guanidiinide aluselisused [34], Augustin-Nowacka ja Chmurzynski töös [96] asendatud püridiinide aluselisused, Pawlak'i töodes [97, 98] püridiinide ja aniliinide aluselisused, Bren'i töös [99] aniliinide aluselisused ja Rodima töös [65] arüülfosfaseenide aluselisused kasutades ^{13}C ja ^1H NMR meetodit. Lisaks on veel töid [25, 28, 39, 100, 101, 102], mis sisaldavad vähem andmeid aluste pK_a väärtuste kohta.

Tabel 2. Käesolevas töös uuritud aluste jaoks kirjanduses leiduvad aluselised AN, THF, DMSO ja vee keskkonnas ning gaasifaasialuselised

Nr	Alus	pK _a (AN)	teoreeti- line pK _a (AN) ^a	pK _α (THF) ^{b, c}	pK _a (DMSO) ^{d, e}	pK _a (H ₂ O) ^{a, d}	GB (kcal/ mol) ^{f, b}
A1	4-MeO-C ₆ H ₄ P ₃ (dma)			24.0			
A2	PhP ₃ (dma)			23.5			
A3	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₃ (pyrr) ₆ NEt ₂			22.0			
A4	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ P ₃ (pyrr)			23.1			
A5	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₃ (dma)NEt ₂			20.8			
A6	2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₃ (pyrr) ₆ NEt ₂			20.2			
A8	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ P ₃ (dma)			21.7			
A9	EtP ₁ (pyrr)	28.89 ^g	28.8	21.7			
A10	t-BuP ₁ (pyrr)	28.35 ^g		20.2			
A11	4-MeO-C ₆ H ₄ P ₂ (pyrr)			21.5			
A12	PhP ₂ (pyrr)			20.9			
A13	MeP ₁ (dma)	27.55 ^g		20.7			252.2
A14	HP ₁ (pyrr)			20.8			
A15	t-BuP ₁ (dma)	26.88 ^g	27.2	18.9	15.7 ^e		253.2
A16	PhP ₂ (dma)			19.8			
A17	TBD	25.98 ^g	26.2	21.0			244.3
A18	HP ₁ (dma)		25.7	19.7			250.0
A19	MTBD	25.44 ^g	25.7	17.9			246.2
A20	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₂ (pyrr)			17.5			
A21	DBU	24.33 ^g , 23.9 ^h		16.8	13.9 ^e		242.7
A22	4-NMe ₂ -C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	23.9 ⁱ		17.3			
A23	4-MeO-C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	23.4 ⁱ		16.8			255.2
A24	PhP ₁ (pyrr)	22.6 ⁱ	22.8	16.0			252.0
A25	PhP ₁ (dma)	20.9 ⁱ	20.6	15.3			
A26	4-Br-C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	21.0 ⁱ		15.3			
A27	PhP ₁ (dma) ₂ Me			15.5			
A28	PhTMG	20.6 ^h	21.1	14.0		12.18 ^j	240.4
A29	1-NaphtP ₁ (pyrr)	20.7 ⁱ		14.2			251.1
A30	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	19.8 ⁱ		13.2			251.1
A31	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)			14.6			
A33	Pürrolidiin	19.58 ^k		13.5	10.8	11.27 ^l	218.8

A34	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₁ (dma)			12.5			
A35	Et ₃ N	18.46 ^k , 17.24 ^m		12.5 ⁿ	9.0 ^{o, p}	10.7	227.0
A36	Proton Sponge (DMAN)	18.70 ^q , 18.50 ^r , 18.18 ^s	19.9	11.1	7.5 ^t	12.1 ^u	238.0
A37	2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	18.0 ⁱ		11.8			
A38	2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	17.9 ⁱ		11.9			248.4
A41	4-NMe ₂ -püridiin (DMAP)	18.18 ^w		11.2		9.60 ^j	232.1
A42	2-NO ₂ -4-Cl-C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	17.5 ^t		10.8			
A42	4-NH ₂ -püridiin	17.61 ^v , 18.38 ^w , 17.00 ^{x, y}				9.12	226.5
A44	2-NO ₂ -5-Cl-C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)			10.1			
A45	PhCH ₂ NH ₂	16.76 ^k			4.15	9.3	210.2
A46	2-NO ₂ -4-CF ₃ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)			9.6			
A47	2-NH ₂ -akridiin					5.84	
A49	2-NH ₂ -bensimidasool	15.95 ^v				7.51	
A50	2,3-(NH ₂) ₂ -püridiin					6.7	
A51	2,4,6-Me ₃ -püridiin	14.38 ^z		8.1		7.45	
A52	2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	14.5 ⁱ		8.0			
A53	2,6-(NH ₂) ₂ -püridiin					6.00	
A54	2-NH ₂ -püridiin	14.66 ^w , 14.43 ^v				6.75	218.8
A55	2,6-Cl ₂ -4-NO ₂ -C ₆ H ₂ P ₁ (pyrr)			7.8			
A56	4-MeO-püridiin			7.3		6.55	222.2
A57	3-NH ₂ -püridiin	14.35 ^w				6.04	220.5
A58	2,6-Me ₂ -püridiin	14.41 ^w		7.2	4.46	6.70	222.5
A59	2,6-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)			7.5			
A60	2-Me-püridiin	13.88 ^w , 12.76 ^z		6.3	4.01	5.94	219.2
A61	Püridiin	12.33 ^k , 12.60 ^w , 12.52 ^m		5.5	3.4 ^o	5.25	214.7
A62	4-MeO-aniliin	12.05 ^{aa}		6.5		5.36	207.6
A65	N,N-Me ₂ -aniliin	12.30 ^y		4.9	2.51 ^{ab}	5.07 ^{ac}	217.3
A66	Aniliin	10.56 ^k , 10.7 ^{ad} , 10.57 ^{aa}	10.9	5.2	3.72 ^{ab} , 3.6 ^o	4.62 ^{ae}	203.3
A67	2-Me-aniliin			5.1		4.44	205.3

A69	5-NO ₂ -bensimidasool					3.48	
A71	MePh ₂ P	9.6 ⁿ		6.4 ⁿ			224.6
A73	2-MeO-püridiin	10.60 ^y		2.6		3.06	215.8
A74	1-Napht-NH ₂	11.10 ^y				3.92 ^{af}	209.2
A75	3-Cl-püridiin	10.13 ^m , 10.01 ^w				2.84	208.3
A76	4-Br-aniliin	9.39 ^{aa}		4.0		3.89	
A78	4-CF ₃ -aniliin	8.16 ^{aa}				2.75 ^{ag}	
A79	2-Cl-aniliin					2.64 ^{ae}	
A80	3-NO ₂ -aniliin	7.79 ^{aa} , 7.60 ^{ah}			1.15 ^{ai} , 1.32	2.466 ^{ac}	
A81	3-NO ₂ -4-F-aniliin					2.36 ^{aj}	
A82	2,6-MeO-püridiin					1.6	
A83	Ph ₃ P	8.0 ⁿ				2.7 ⁿ	224.8
A84	2-Cl-püridiin	7.76 ^m , 6.80 ^w				0.49	208.0
A85	4-NO ₂ -aniliin	6.21 ^{aa}			-0.73 ^p	1.00	199.4
A86	2,5-Cl ₂ -aniliin					1.53	
A87	Ph ₂ NH					0.79 ^{ak}	
A88	2,6-Cl ₂ -aniliin					0.42	
A89	2-NO ₂ -aniliin	4.85 ^{al} , 4.95 ^{am} , 5.30 ^{an}			-1.76 ^p	-0.20	
A90	2-NO ₂ -4-Cl-aniliin	3.88 ^{al} , 3.7 ^{ap} , 4.20 ^{am} , 4.36 ^{an}				-1.076 ^{ao}	

^a Viited 27, 30, 36. ^b Viide 73. ^c Viide 53, mõned korrigeeritud. ^d Viide 1. ^e Viide 10. ^f Viide 46. ^g Viide 34. ^h Viide 28. ⁱ Viide 65. ^j Viide 103. ^k Viide 89. ^l Viide 104. ^m Viide 97. ⁿ Viide 39. ^o Viide 105. ^p Viide 106. ^q Viide 25. ^r Viide 100. ^s Viide 107. ^t Viide 23. ^u Viide 108. ^v Viide 101. ^w Viide 96. ^x Viide 109. ^y Viide 98. ^z Viide 102. ^{aa} Viide 99. ^{ab} Viide 110. ^{ac} Viide 111. ^{ad} Viide 92. ^{ae} Viide 113. ^{af} Viide 114. ^{ag} Viide 115. ^{ah} Viide 93. ^{ai} Viide 116. ^{aj} Viide 117. ^{ak} Viide 118. ^{al} Viide 94. ^{am} Viide 95. ^{an} Viide 72. ^{ao} Viide 119. ^{ap} Viide 120.

Kui korreleerida kirjanduses toodud AN keskkonna p*K*_a väärtuseid käesolevas töös mõõdetud aluste p*K*_a väärtustega (skaala ankurdatud püridiini p*K*_a väärtuse 12.33 külge), võib välja tuua järgmist:

1. Korrelatsioonid antud töö andmetega ja erinevate autorite poolt saadud kirjanduse andmetega [34, 89, 92, 93, 94, 95, 96, 99, 101] annavad ühe-lähedased tõusud (häälbimine

on vähem kui 0.03 ühikut), kuid korrelatsioonides teiste autorite andmetega [97, 98, 65] ja käesolevas töös saadud andmetega on erinevused suuremad (hälbimine on enam kui 0.07 ühikut).

2. Samade korrelatsioonide korral teatud kirjanduse andmetega ja käesolevas töös saadud andmetega [34, 89, 92, 93, 94, 95, 99, 101] on korrelatsioonisirgete standardhälbed suhteliselt väikesed (väiksemad kui 0.17 pK_a ühikut), kusjuures teiste andmetega [96, 97, 98, 65] suuremad (suurem kui 0.23 pK_a ühikut).

Tabel 3. Kirjanduse andmete analüüs ning kriteeriumitele 1 ja 2 vastavus

Autor	tõus	alg-ordinaat	s(tõus)	s(alg-ordinaat)	n	r^2	S	Kriteerium	
								1	2
Schwesinger [34]	1.003	0.096	0.013	0.337	7	0.999	0.050	+	+
Coetzee, Padmanabhan [89]	0.995	0.124	0.021	0.334	5	0.999	0.166	+	+
Kolthoff [92, 93, 94, 95]	0.991	0.310	0.017	0.111	7	0.999	0.093	+	+
Bren' [99]	1.0098	0.169	0.024	0.215	6	0.998	0.111	+	+
Augustin-Nowacka, Chmurzynski [96]	1.0288	0.125	0.024	0.321	9	0.996	0.236	+	-
Pawlak [97, 98]	0.868	2.228	0.095	0.943	6	0.955	0.412	-	-
Rodima [65]	1.078	-1.538	0.0297	0.599	11	0.993	0.247	-	-

Ülaltoodud kahest tähelepanekust saab teha mõningaid järeldusi. Esiteks, need erinevate autorite poolt kirjanduses toodud pK_a väärtused, mis korrelatsioonis antud töö pK_a väärtustega annavad sarnased korrelatsioonisirgete tõusud, lisavad kindlust, et käesolevas töös mõõdetud skaala ei ole kokku surutud ega laienenud eksperimendi läbiviimise tingimuste (temperatuur, keskkonna koostis, lisandite hulk, assotsiatsioon jne) tõttu. Teiseks, kuna käesoleva töö skaala on oma loomult kooskõlaline, siis neid kirjanduses toodud pK_a väärtuseid, mis antud töö pK_a väärtustega korrelatsioonis annavad madala standardhälbe, võib samuti pidada kooskõlalisteks ja usaldusväärseteks.

Kõikide kriteeriumitele 1 ja 2 vastavate korrelatsioonide pK_a väärtustega (tabel 3) viidi läbi edasine analüüs.

Teatud töödes [34, 89, 92, 93, 94, 95, 99, 101] on eksperiment läbi viidud peaaegu samades tingimustes kui käesolev töö ja nendes töödes toodud pK_a väärtusi võib pidada ka kooskõlalisteks. Nendes töödes on kokku 26 pK_a väärtust aluste jaoks (A9, A10, A13, A15, A17, A19, A21, A33, A35, A43, A45, A49, A54, A61, A63, A66, A76, A78, A80, A85, A89, A90), mis on mõõdetud ka selles töös. Lisaks on veel 2 tööd [25, 100], milles on üks alus (A36), mis samuti uuritud antud töös ning ei leitud põhjust selle ühendi välja jätmiseks korrelatsioonist. Korrelatsioon ülalnimetatud kirjanduse pK_a väärtuste ja käesolevas töös mõõdetud pK_a väärtuste vahel, kui skaala on ankurdatud püridiini pK_a väärtuse 12.33 külge annab järgmise võrrandi:

$$pK_a(\text{kirjandus}) = 0.25 + 0.995 pK_a(\text{käesolev töö}) \quad (37.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.003; s(\text{algordinaat}) = 0.05; n = 28; r^2 = 1.000; S = 0.11$$

Selles töös mõõdetud aluste pK_a väärtuste keskvaartus on 16.14 pK_a ühikut. Selle väärtuse ja sellele väärtusele vastava hüpoteetilise kirjanduse pK_a väärtuse (arvutatud võrrandi 37. järgi) erinevus on 0.18 pK_a ühikut. Püridiini pK_a väärtuse ja sellele väärtusele vastava hüpoteetilise kirjanduse pK_a väärtuste (arvutatud võrrandi 37. järgi) vahe on 0.19 pK_a ühikut. Need 2 lähenemist annavad peaaegu samasuguse tulemuse ja sellest lähtuvalt otsustati tõsta ankurpunkti püridiini pK_a väärtust 0.20 pK_a ühiku võrra. Seega on kõik skaalal (tabel 1) esitatud absoluutsed pK_a väärtused, võttes püridiini vastavaks väärtuseks 12.53.

Skaala koostamisel mõõdetud ainete absoluutsete pK_a väärtuste leidmiseks minimiseeriti kõigi seni mõõdetud neutraalsete aluste ΔpK_a väärtuste ja leitavate pK_a väärtuste vahede erinevuste ruutude summat üle kõigi mõõtmiste, hoides ankurpunkti pK_a konstantse ja lastes kõiki teisi pK_a väärtuseid varieerida:

$$u = \sum_{i=1}^{n_m} [\Delta pK_a^i - (pK_a(\text{HA}_2^{z+1}) - pK_a(\text{HA}_1^{z+1}))]^2 \quad (38.)$$

n_m on kogu mõõtmiste arv, ΔpK_a^i on kahe aluse HA_1^{z+1} ja HA_2^{z+1} ($z=0$) arvutatud aluselisuste erinevus, $pK_a(\text{HA}_1^{z+1})$ ja $pK_a(\text{HA}_2^{z+1})$ on aga vastavalt selle ainete paari tugevama ja nõrgema aluse leitavad aluselisused. Skaala suhteliste aluselisuste standardhälve s avaldub:

$$s = \sqrt{\frac{u}{n_m - n_c}} \quad (39.)$$

n_c on siin leitavate pK_a väärtuste arv. Tulemuste standardhälve $s = 0.03$ pK_a ühikut. See ei ole mitte iga konkreetse aine pK_a väärtuse viga, vaid kõigi mõõdetud suhteliste aluseliste keskmine määramatus esitatuna standardhällena. $n_m = 182$; $n_c = 90-1 = 89$.

Edaspidi, kui samasse skaalasse mõõdetakse üksikuid uusi aluseid, võetakse kõikide käesolevas töös mõõdetud aluste pK_a väärtused konstantseteks ja varieeritakse ainult lisatava aluse pK_a väärtust. Sellisel viisil on leitud ka aluse **A8** pK_a väärtus, kuna see on mõõdetud ja skaalasse lisatud hiljem.

5.1.3 Antud töös uuritud aluste aluseliste võrdlus

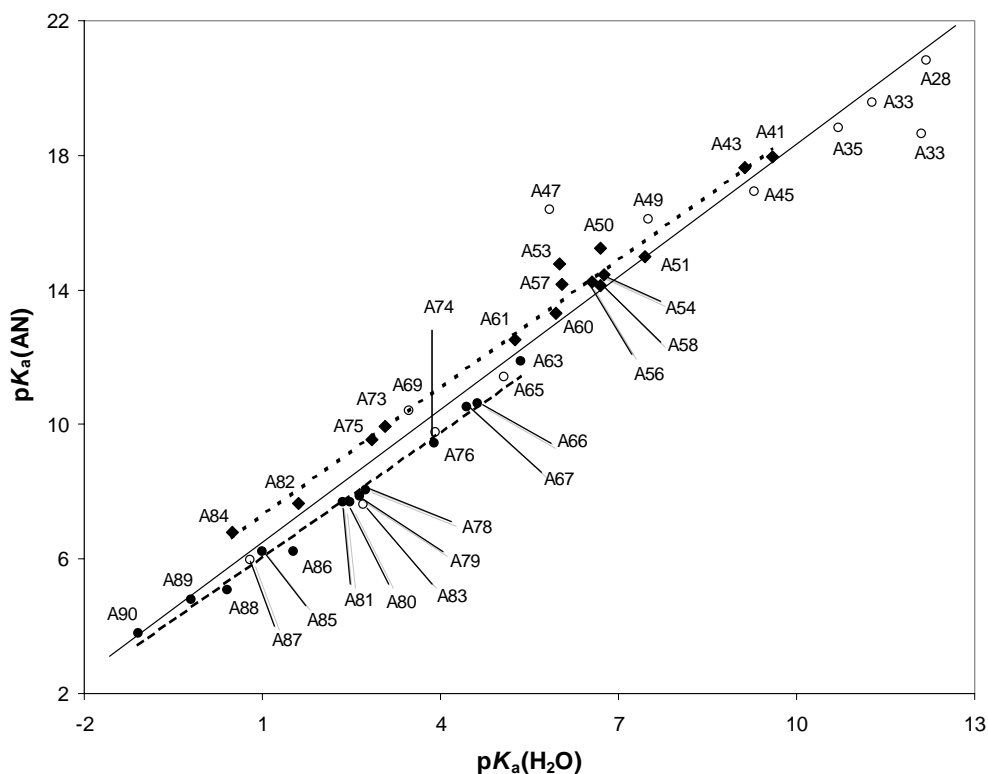
Et saada täielikku ülevaadet kõikide aluste pK_a väärtuste sõltuvusest erinevates keskkondades leitud pK_a väärtustega, on neid korreleeritud. Järgnevalt on toodud käesolevas töös mõõdetud aluste aluseliste AN-s korrelatsioonid vees, THF-s ja gaasifaasis.

Joonisel 3 on aluste pK_a väärtuste korrelatsioon vees ja AN-s, mille üldine võrrand on:

$$pK_a(\text{AN}) = 5.20 + 1.313 pK_a(\text{H}_2\text{O}) \quad (40.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.045; s(\text{algordinaat}) = 0.27; n = 40; r^2 = 0.957; S = 0.98$$

Jooniselt 3 on näha, et kõikide korrelatsioonide sirgete tõusud on suhteliselt sarnased. Sarnane tõus (1.25) on varem saadud analoogselt korrelatsioonist erinevate katioonsete hapetega [25] ja ka püridiinide korral [96]. See tähendab, et vesi on erinevate ühendite klasside suhtes sarnaselt nivelleerivate omadustega.



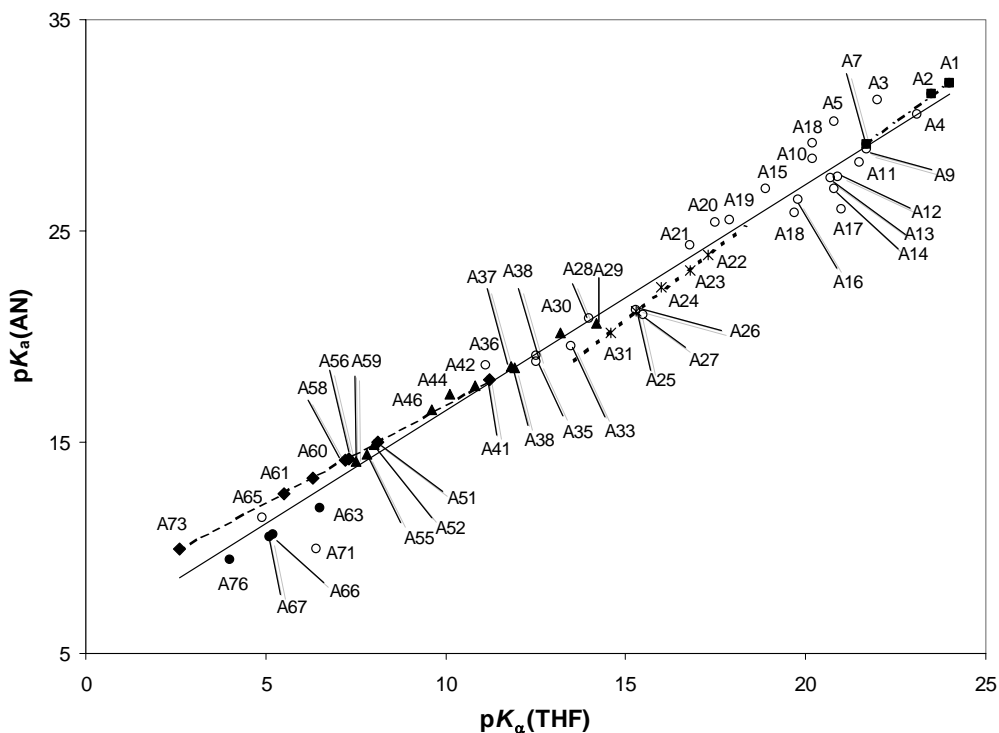
Joonis 3. Käesolevas töös uuritud aluste pK_a väärtuste vees ja AN-s korrelatsioon. Pidev joon (—) on kõikide mõõdetud aluste korrelatsioonisirge, katkendlik joon (- - -) aniliinide ja punktiirjoon (·····)püridiinide korrelatsioonisirge.

Joonisel 4 on toodud antud töös uuritud aluste korrelatsioon AN pK_a väärtuste ja THF pK_α väärtuste vahel. Apolaarses keskkonnas nagu seda on THF, saab eksperimentaalselt mõõta ionpaaride aluselisust pK_{ip} . Kui võtta ionpaardumine arvesse, saab hinnangulise vaba iooni dissotsiatsioonikonstandi pK_α [39]. pK_{ip} on korrigeeritud ionpaari dissotsiatsioonikonstandiga, mis on arvatud Fuossi võrrandist [121, 39, 53].

Korrelatsiooni pK_a väärtustega AN-s ja pK_α väärtustega THF-s üldine võrrand on järgmine:

$$pK_a(\text{AN}) = 5.78 + 1.071 pK_\alpha(\text{THF}) \quad (41.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.021; s(\text{algordinaat}) = 0.32; n = 55; r^2 = 0.980; S = 0.93$$



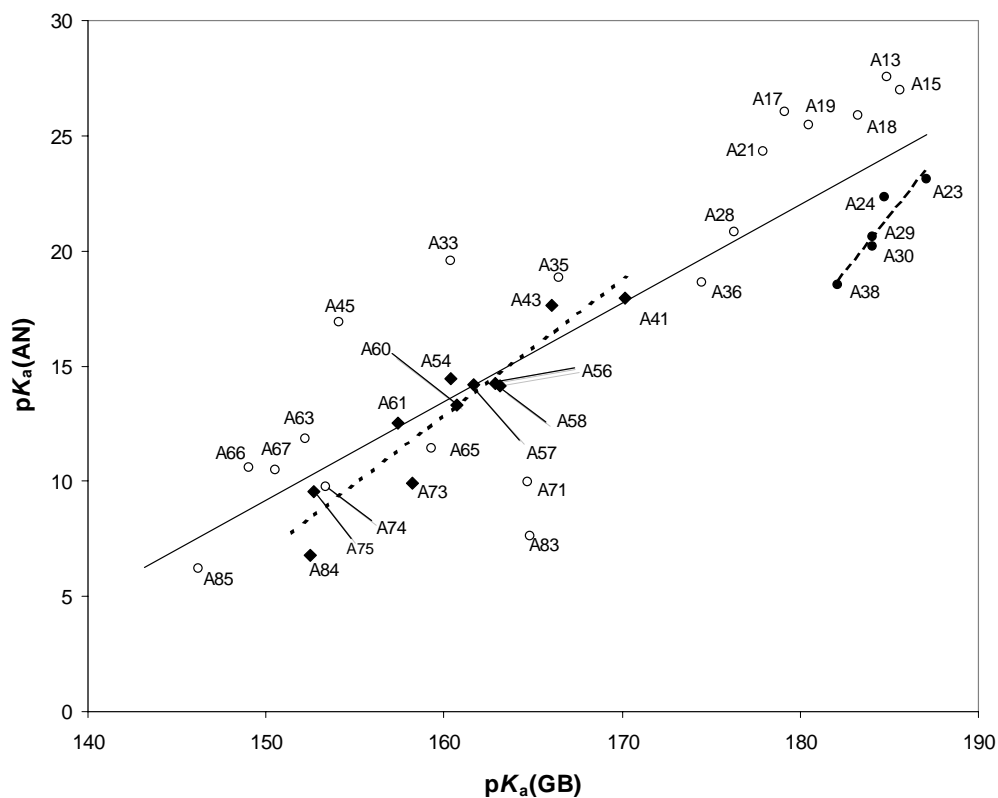
Joonis 4. Käesolevas töös uuritud aluste pK_a väärtuste AN-s ja pK_a väärtuste THF-s korrelatsioon. Pidev joon (—) on kõikide mõõdetud aluste korrelatsioonisirge, katkendlik joon (- - -) püridiinide, punktiirjoon (·····) *para*-asendatud fosfaseenide PhP₁(pyrr) ja vahelduv joon (- · - · - · -) *para*-asendatud fosfaseenide PhP₃(dma) korrelatsioonisirge. Märkidega ● on tähistatud aniliinid ja ▲ teised fosfaseenid PhP₁(pyrr).

Joonisel 5 on kujutatud korrelatsioon antud töös uuritud aluste gaasifaasi ja AN keskkonna aluseliste vahel, mille üldine võrrand on järgmine ($pK_a(GB) = GB \text{ (kcal/mol)}/1.364 \text{ (kcal/mol)}$):

$$pK_a(AN) = -54.97 + 0.428 pK_a(GB) \quad (42.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.042; s(\text{algordinaat}) = 7.06; n = 35; r^2 = 0.757; S = 3.13$$

Nagu jooniselt 5 ja võrrandist 42. näha, ei ole korrelatsioon AN pK_a väärtuste ja gaasifaasi pK_a väärtuste vahel kuigi hea. See on ka arusaadav, sest erinevat tüüpi alused käituvad nii erinevates keskkondades kindlasti täiesti erinevalt.



Joonis 5. Antud töös uuritud aluste gaasifaasialuselisuste korrelatsioon pK_a väärtustega AN-s. Pidev joon (—) on kõikide mõõdetud aluste korrelatsioonisirge, katkendlik joon (- - -) *para*-asendatud fosfaseenide $\text{PhP}_1(\text{pyrr})$ ja punktiirjoon (·····) püridiinide korrelatsioonisirge.

5.1.3.1 Aniliinid

Käesolevas töös uuriti 15 fenüülasendatud aniliini aluselisust. Kuna kõik mõõtmised on omavahel seotud ning erinevate asendajatega aineid suhteliselt palju siis saab hea ülevaate asendajate mõjust aromaatses tuumas aniliinide pK_a väärtustele. Kirjandusest leiab hulgaliselt andmeid pK_a väärtuste kohta vees, vähem on andmeid gaasifaasi, THF ning AN jaoks. Andmete võrdlusest on näha, et vees on erinevate autorite poolt määratud väärtused suhteliselt hästi kokkulangevad, AN-s on aga olukord kehvem – erinevused isegi üle poole pK_a ühiku ei ole sugugi haruldased. See on arusaadav, sest enim kasutatud pK_a väärtuste määramise meetod – potentsiomeetriline töötab hästi vees, kuid ei sobi nii hästi mittevesilahustes läbiviidvate mõõtmiste jaoks. Peamisteks probleemideks seal on elektrodide süsteemi piirangud, mitmesugused assotsiatsiooniprotsessid kõrgematel

konsentratsioonidel halva solvatatsiooni tõttu, võimalikud ainete aktiivsuste erinevad sõltuvused jne.

Asendatud aniliinide pK_a väärtused vees ja AN-s korreleeruvad küllalt hästi (joonis 3), andes järgneva võrrandi:

$$pK_a(\text{AN}) = 4.78 + 1.246 pK_a(\text{H}_2\text{O}) \quad (43.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.042; s(\text{algordinaat}) = 0.12; n = 13; r^2 = 0.988; S = 0.28$$

Jooniselt 3 ja võrrandist 43. on näha, et aniliinide tundlikkus asendajate suhtes aromaatses tuumas on AN-s suurem kui vees.

Kui *orto*- ja *para*-asendis olevate tugevate resonantsaktseptoorsete rühmadega ühendid (**A85**, **A89**, **A90**) eelmisest korrelatsioonist välja jätta, saadakse palju parem korrelatsioon, mida kirjeldab võrrand:

$$pK_a(\text{AN}) = 4.29 + 1.379 pK_a(\text{H}_2\text{O}) \quad (44.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.034; s(\text{algordinaat}) = 0.11; n = 10; r^2 = 0.995; S = 0.15$$

Need resonantsaktseptoorsete rühmadega ühendid **A85**, **A89** ja **A90** hälbivad progressiivselt üldisest trendist, vee keskkonnas vastavalt -0.40 , -0.57 ja -0.72 pK_a ühikut. Samast on varem täheldatud neutraalsete hapete korral [122, 123] ja sellist nähtust on hakatud nimetama SSAR (*substituent solvation assisted resonance* – resonantsi abistav asendaja solvatatsioon) efektiks. SSAR efekt esineb tõenäoliselt ka antud juhul, sest on ju vesi parem elektrofiilne solvateerija kui AN. Eriti hästi tuleb SSAR efekt esile minnes gaasifaasist üle vedelasse faasi. Aniliinide protoneerumine gaasifaasis on keerukam kui lahustis. Mõningatel asendatud aniliinidel (tõenäoliselt ka aniliinil endal) toimub protoneerumine gaasifaasis arvatavasti erinevatesse kohtadesse [124]. Lahuses aniliinid protoneeruvad aminorühmale, gaasifaasis aga esineb lisaks ka protoneerumine aromaatses tuuma asendaja külge või aromaatsesse tuuma. Need ühendid, mis sisaldavad *orto*- või *para*-asendis tugevat elektronaktseptoorset rühma (nt nitro, tsüano) võivad protoneeruda asendajale, samas *meta*-asendatud aniliinidel on eelistatum protonisatsiooni koht on aminorühm [125]. Asendamata aniliini protoneerumise kohta arutelu alles käib. Kvantkeemiliste arvutuste tulemused annavad vastakaid seisukohti, eelistatud on nii aminorühmale protoneerumine [126] või aromaatsese tuumale protoneerumine [125]. Kõige tõenäolisemalt esineb gaasifaasis mõlemat tüüpi protoneerumist. Seetõttu on selge, et korrelatsioon gaasifaasi ja AN aluseliste vahel ei ole kugi hea. Lisaks on antud töös

uuritud aniliinide gaasifaasialuselise andmeid saada vaid nelja ühendi kohta ning kindlaid järeldusi aniliinide käitumise kohta gaasifaasis oleks liiga spekulatiivne teha.

Aniliinide pK_a väärtuste AN-s korrelatsioon pK_α väärtustega THF-s (joonis 4) annab järgmise võrrandi:

$$pK_a(\text{AN}) = 5.55 + 0.971 pK_\alpha(\text{THF}) \quad (45.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.007; s(\text{algordinaat}) = 0.04; n = 4; r^2 = 1.000; S = 0.01$$

Võrrandist 45. on näha, et AN-s on asendajate mõju ühendite aluselisele praktiliselt võrdne THF-ga.

Para-asendatud aniliinide (**A63**, **A66**, **A76**, **A78**, **A85**) (lisatud on ka 4-metüülaniliini pK_a väärtus 11.25 [89]) pK_a väärtuste korrelatsioon substituendikonstantidega σ_F ja σ_R annavad korrelatsioonivõrrandi:

$$pK_a(\text{AN}) = pK_a^0 + \rho_F \sigma_F + \rho_R \sigma_R \quad (46.)$$

$$pK_a^0 = 10.52; s(pK_a^0) = 0.19; \rho_F = -4.68; s(\rho_F) = 0.45; \rho_R = -6.50; s(\rho_R) = 0.57; n = 6; r^2 = 0.991; S = 0.26$$

Korrelatsiooni headuse järgi võib öelda, et esialgu bensoehapete baasil välja töötatud konstandid sobivad ka aniliinide iseloomustamiseks küllalt hästi.

5.1.3.2 Püridiinid

Korrelatsioon asendatud püridiinide pK_a väärtuste vahel vees ja AN-s (joonis 3) annab järgmise võrrandi:

$$pK_a(\text{AN}) = 6.04 + 1.269 pK_a(\text{H}_2\text{O}) \quad (47.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.048; s(\text{algordinaat}) = 0.30; n = 15; r^2 = 0.982; S = 0.46$$

Jooniselt 3 on näha, et mõnede püridiinide korral on märgatav roll pK_a väärtustele spetsiifilisel solvatatsioonil. Näiteks amino-asendatud püridiinid, eriti 2,6-diaminopüridiin (**A53**) ja 2,3-diaminopüridiin (**A50**), mis hõlbivad üldisest trendist. Aminorühm on ilmselt vees tugevalt solvateeritud läbi vesiniksideme ning selle vaba elektronpaar ei delokaliseeru aromaatsesse tuuma nii efektiivselt kui AN-s ning vastav püridiiniumioon ei ole vee keskkonnas nii soositud. AN-s, kus solvatatsioon on nõrgem, delokaliseerub elektronpaar aromaatsesse tuuma efektiivsemalt, mille tõttu püridiiniumioon on stabiilsem. Teise aminorühma lisandumine võimendab seda efekti.

Püridiinide korrelatsioon AN pK_a väärtuste ja THF pK_α väärtuste vahel on hea (joonis 4):

$$pK_a(\text{AN}) = 7.44 + 0.934 pK_\alpha(\text{THF}) \quad (48.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.007; s(\text{algordinaat}) = 0.05; n = 7; r^2 = 1.000; S = 0.05$$

Erinevalt aniliinidest on püridiinide tundlikkus aromaatses tuumas olevate asendajate suhtes AN-s väiksem kui THF-s.

Püridiinide gaasifaasialuseliste korrelatsioonist pK_a väärtustega AN-s (joonis 5) on näha mõnede *orto*-asendajate suur kõrvalekalle. Vastav korrelatsioonivõrrand on:

$$pK_a(\text{AN}) = -82.62 + 0.597 pK_a(\text{GB}) \quad (49.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.073; s(\text{algordinaat}) = 11.71; n = 11; r^2 = 0.882; S = 1.21.$$

5.1.3.3 Fosfaseenid

Para-asendatud fosfaseenide $\text{PhP}_1(\text{pyrr})$ pK_a väärtuste AN-s korrelatsioon pK_α väärtustega THF-s (joonis 4) annab järgmise võrrandi:

$$pK_a(\text{AN}) = 0.47 + 1.354 pK_\alpha(\text{THF}) \quad (50.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.064; s(\text{algordinaat}) = 1.02; n = 5; r^2 = 0.993; S = 0.14$$

Korrelatsioon *para*-asendatud $\text{PhP}_3(\text{dma})$ pK_a väärtustega AN-s ja pK_α väärtustega THF-s (joonis 4) annab võrrandi:

$$pK_a(\text{AN}) = 1.42 + 1.276 pK_\alpha(\text{THF}) \quad (51.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.053; s(\text{algordinaat}) = 1.22; n = 3; r^2 = 0.998; S = 0.09$$

Erinevalt aniliinidest ja püridiinidest on AN-s asendajate mõju *para*-asendatud fosfaseenide $\text{PhP}_1(\text{pyrr})$ ja $\text{PhP}_3(\text{dma})$ aluselisele suurem kui THF-s.

Eelmistest võrranditest (50., 51.) saadud tõusud erinevad üldisest korrelatsioonist (võrrand 41.). Asendatud fosfaseenide $\text{PhP}_1(\text{pyrr})$ korral on kõikide ühendite AN pK_a väärtuste ja THF pK_α väärtuste vaheline korrelatsioon kirjeldatav järgmise võrrandiga:

$$pK_a(\text{AN}) = 7.45 + 0.929 pK_\alpha(\text{THF}) \quad (52.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.029; s(\text{algordinaat}) = 0.37; n = 15; r^2 = 0.987; S = 0.36$$

Võrrandi 52. tõus on sarnane aniliinide (võrrand 45.) ja püridiinide (võrrand 48.) korrelatsioonide AN ja THF aluseliste vahel saadud tõusule (vastavalt 0.97 ja 0.93 pK_a ühikut).

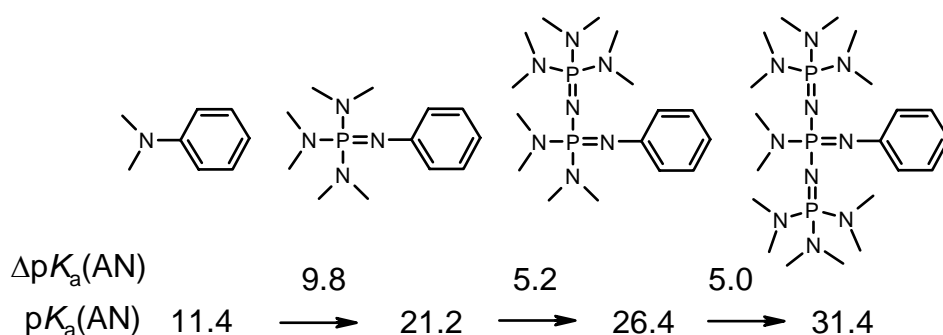
Para-asendatud fosfaseenide PhP₁(pyrr) (**A21**, **A23**, **A24**, **A26**, **A31**, **A39**) p*K*_a väärtuste korrelatsioon substituentikonstantidega σ_F ja σ_R annavad korrelatsioonivõrrandi:

$$pK_a(AN) = pK_a^0 + \rho_F \sigma_F + \rho_R \sigma_R \quad (53.)$$

$$pK_a^0 = 22.35; s(pK_a^0) = 0.31; \rho_F = -4.35; s(\rho_F) = 0.68; \rho_R = -4.48; s(\rho_R) = 0.55; n = 6; r^2 = 0.985; S = 0.32$$

Fosfaseenide PhP₁(pyrr) aluselise tundlikkus asendaja elektronegatiivsuse (ρ_F) suhtes on sarnane aniliinidele. Tundlikkus asendaja resonantsefektiga (ρ_R) suhtes on aga fosfaseenidel PhP₁(pyrr) tunduvalt madalam kui aniliinidel.

Kui vaadata vaba iooni aluselise muutust reas PhP_n(dma) , kui *n* = 0 ... 3 (ühendid **A65**, **A25**, **A16**, **A2**) AN (joonis 6) ja THF keskkondades, siis iga N=P(dma)₂ rühma lisamisel ühendile selle aluselise suureneb, AN-s vastavalt 9.82; 5.21; 5.02 p*K*_a ühikut ja THF-s 10.4; 4.5; 3.7 p*K*_a ühikut. Esimese N=P(dma)₂ rühma lisamisel ühendi **A65** lämmastiku külge kasvab THF-s aluselise rohkem kui AN-s (suhe on 0.94). Lisades teise ja kolmanda sellise rühma ühenditele vastavalt **A25** ja **A16**, on aluselise tõus AN keskkonnas 1.16 ja 1.36 korda tugevamini väljendunud kui THF-s. Varem on kirjeldatud [10] aluselise tõusu AN-s 8.5; 6.61; 5.1; 4.1; 2.6 p*K*_a ühikut *t*-BuP_n(dma) (*n* = 0 ... 5) korral, kui ühenditele lisada ükshaaval N=P(dma)₂ rühmasid. Kolm viimast väärtust on saadud ekstrapoleerimise teel teistest solventidest AN keskkonda. Käesolevas töös ja varem saadud aluselise tõusu read sarnaste ainete perede korral on küllaltki sarnased.



Joonis 6. N=P(dma)₂ rühma lisamine alustele suurendab nende aluselise, kuid mitte aditiivselt.

Kokkuvõtlikuks ülevaateks aluste erinevate keskkondade aluseliste vahelistest korrelatsioonidest on toodud järmises tabelis (tabel 4).

Tabel 4. Käesolevas töös uuritud aluste aluseliste vahelised korrelatsioonid erinevates keskkondades

Korrelatsioon		tõus	alg-ordinaat	s(tõus)	s(alg-ordinaat)	n	r ²	S
Kõik alused: (5.1.3)	pK _a (AN) vs pK _a (H ₂ O)	1.313	5.20	0.045	0.27	40	0.957	0.98
	pK _a (AN) vs pK _α (THF)	1.071	5.78	0.021	0.32	55	0.980	0.93
	pK _a (AN) vs pK _a (GB)	0.428	-54.97	0.042	7.06	35	0.757	3.13
Aniliinid: (5.1.3.1)	pK _a (AN) vs pK _a (H ₂ O)	1.246	4.78	0.042	0.12	13	0.988	0.28
	pK _a (AN) vs pK _a (H ₂ O), välja jäetud A85, A89, A90	1.379	4.29	0.034	0.11	10	0.995	0.15
	pK _a (AN) vs pK _α (THF)	0.971	5.55	0.007	0.04	4	1.000	0.01
Püridiinid: (5.1.3.2)	pK _a (AN) vs pK _a (H ₂ O)	1.269	6.04	0.048	0.30	15	0.982	0.46
	pK _a (AN) vs pK _α (THF)	0.934	7.44	0.007	0.05	7	1.000	0.05
	pK _a (AN) vs pK _a (GB)	0.597	-82.62	0.073	11.71	11	0.882	1.21
Fosfaseenid: (5.1.3.3)								
<i>Para</i> -asendatud PhP ₁ (pyrr)	pK _a (AN) vs pK _α (THF)	1.354	0.47	0.064	1.02	5	0.993	0.14
<i>Para</i> -asendatud PhP ₃ (dma)	pK _a (AN) vs pK _α (THF)	1.276	1.42	0.053	1.22	3	0.998	0.09
PhP ₁ (pyrr)	pK _a (AN) vs pK _α (THF)	0.929	7.45	0.029	0.37	15	0.987	0.36

5.1.3.4 Aniliinide ja fosfaseenide pK_a väärtuste võrdlus

Eeldades fosfaseenide üliidse struktuuri suuremat osakaalu võib fenüülasendatud fenüül-imino-tris(pürrolidinüül)fosforaane (PhP₁(pyrr)) võrrelda aniliinidega.

Asendatud aniliinide pK_a väärtused AN-s on heas korrelatsioonis fosfaseenide PhP₁(pyrr) pK_a väärtustega AN-s (joonis 7). Korrelatsioonivõrrand on järgmine:

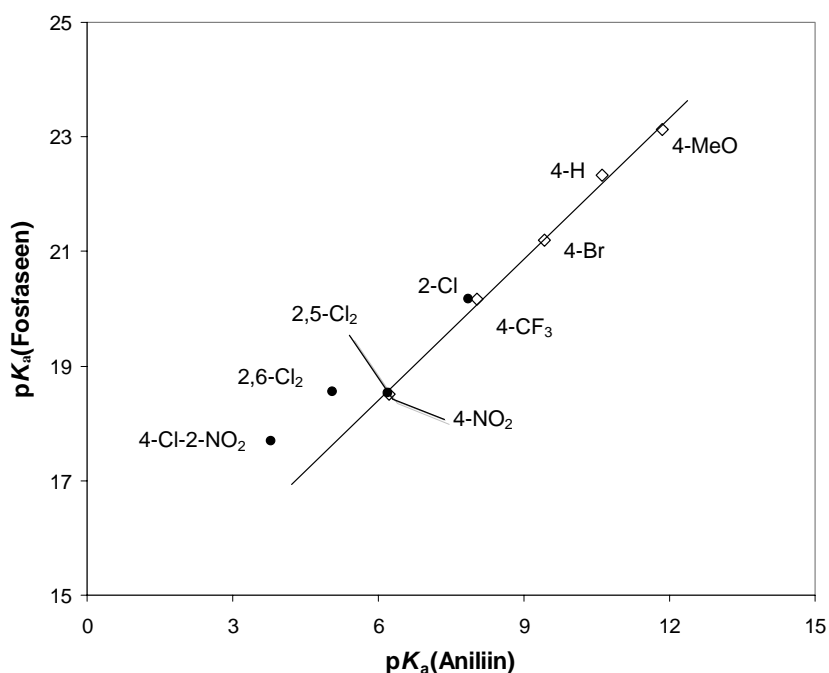
$$pK_a(\text{PhP}_1(\text{pyrr}))_{\text{AN}} = 14.61 + 0.706 pK_a(\text{Aniliin})_{\text{AN}} \quad (54.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.047; s(\text{algordinaat}) = 0.38; n = 9; r^2 = 0.970; S = 0.35$$

Kui korreleerida omavahel ainult *para*-asendatud ühendeid, siis saadakse parem korrelatsioon, mida kirjeldab võrrand:

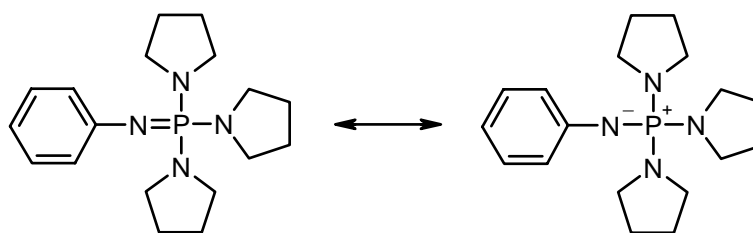
$$pK_a(\text{PhP}_1(\text{pyrr}))_{\text{AN}} = 13.46 + 0.824 pK_a(\text{Aniliin})_{\text{AN}} \quad (55.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.027; s(\text{algordinaat}) = 0.26; n = 5; r^2 = 0.997; S = 0.12$$



Joonis 7. Korrelatsioon aniliinide ja fosfaesenide $\text{PhP}_1(\text{pyrr})$ pK_a väärtuste vahel AN-s. Pidev joon on *para*-asendatud ühendite korrelatsioonisirge.

Võrranditest 54. ja 55. ilmneb fosfaesenide $\text{PhP}_1(\text{pyrr})$ aniliinidest madalam tundlikkus asendajate suhtes aromaatses tuumas. Madalamat tundlikkust saab seletada fosfaesenide $\text{PhP}_1(\text{pyrr})$ protoneeritud vormi laengu delokaliseerumisega fosfori küljes olevates pürrolidinüül-rühmades ning sellega, et fosfaesenides $\text{PhP}_1(\text{pyrr})$ on üliidsele vormile lisaks ka üleenne vorm teatud osakaaluga, mistõttu need ei ole täpselt aniliinide analoogid (joonis 8). Kuna korrelatsioon on lineaarne vaid *para*-asendatud ühendite pK_a väärtuste vahel, siis võiks oletada, et üliidse-üleense vormi osakaal võib sõltuda asendaja asukohast aromaatses tuumas. Lisaks võib üliidse-üleense vormi vahekord sõltuda fosfori küljes asuvate rühmade elektrodoorsusest-aktseptorsusest.



Joonis 8. Üleenne ja üliidne vorm fenüülimino-tris(pürrolidinüül)fosforaanides.

5.1.3.5 Asendatud amiinid ja fosfiinid

Käesolevas töös uuritud ainete varieerivuse tõttu on võimalik välja tuua mõningaid võrdlusi asendatud amiinide ja fosfiinide näol.

Difenüülamiini (**A87**), aniliini (**A66**) ja ammoniaagi pK_a -d AN-s on vastavalt 5.97, 10.62 (tabel 1) ja 16.46 [2]. Nendest andmetest on näha, et lisades ammoniaagile ühe fenüülrühma, väheneb selle pK_a ligi 6 ühikut. Lisades veel ühe fenüülrühma, väheneb pK_a ligikaudu 4.6 ühikut. Aminorühma konjugatsioon π -sidemete süsteemiga vähendab oluliselt lämmastiku aatomi võimet siduda endaga prootonit, konjugatsioon mitme π -sidemete süsteemiga vähendab seda võimet veelgi, kuid ei ole aditiivne.

Aniliin on 1-naftüülamiinist (**A74**) 0.85 pK_a ühikut tugevam alus. Naftaleeni resonantsenergia on oluliselt suurem kui benseeni oma ning lämmastikul asuva vaba elektronpaari delokalisatsioon on 1-naftüülamiinis ulatuslikum. Nagu ülalpool mainitud, vähendab iga aminorühmale lisatud π -sidemete süsteem lämmastiku aatomi võimet siduda prootonit. Kuid aminorühmale lisatud π -sidemete süsteemide hulga suurendamine ei vähenda mitte ainult lämmastiku nukleofiilseid võimeid, vaid ka π -sidemete süsteemi suurendades lämmastiku võime siduda prootonit väheneb.

Kuna mõõdetud ainete hulka ei kuulunud sarnaseid asendatud fosfiine ja amiine, võib nende happelis-aluselisi omadusi iseloomustada difenüülamiini (**A87**) ($pK_a = 5.97$) ja difenüülmetüülfosfiini (**A71**) ($pK_a = 9.96$) võrreldes. Metüülrühm fosfori küljes muudab difenüülmetüülfosfiini küll veidi tugevamaks aluseks kui oleks difenüülfosfiin, sest metüülrühm kaitseb steriliselt happelist prootonit, kuid difenüülfosfiin on ka ilmselgelt tugevam alus, kui difenüülamiin. Küllaltki suur erinevus tuleneb sellest, et fosfori elektronegatiivsus on väiksem ning aatomi raadius suurem kui lämmastikul ning sellest tulenevalt on fosfiini happelise vormi laeng paremini delokaliseeritud kui amiinil. Lämmastiku vaba elektronpaar neutraalses difenüülamiinis on väga suurel määral

delokaliseerunud aromaatsesse tuumadesse, see stabiliseerib lähteolekut ning alandab aluselisust. Neutraalses difenüülmetüülfosfiinis sellises ulatuses resonantsstabilisatsioon puudub. Faktor, mis küll mõnevõrra nõrgendab vastava fosfiini aluselisust on see, et fosfor-vesinik side nõrgem kui lämmastik-vesinik side, kuna vesiniku ja fosfori sidet moodustavate orbitaalide energiad on liiga erinevad ja energeetiline võit fosfor-vesinik sideme tekkimisest madalam.

5.2 Suhteliste happelisuste mõõtmine

Käesoleva töö raames uuriti 48 uue happe 103 paari happelis-aluselist tasakaalu. Peamiselt pikendati olemasolevat [72] skaalat nõrgemate hapete piirkonda, kuid mõõdetud hapete seas on ka uusi tugevaid happeid. Hapete spektrid on toodud lisades H1-H68. Lisades on vaid nende hapete spektrid, mis mõõdeti käesolevas töös ning nende hapete spektrid, mille suhtes käesolevas töös uuritud happeid mõõdeti. Lisades H69 kuni H73 on mõningad näited hapete segude spektrite kohta. Lisas H69 on näide heast tasakaalust keskmise ΔpK_a väärtusega üsna erinevate spektritega ainete vahel. Lisas H70 on tasakaal väikese ΔpK_a väärtusega ning lisas H71 suure ΔpK_a väärtusega. Sellise tasakaalu korral on selgelt eristatav tugevama happe spektri muutus tiitrimise algul ja nõrgema happe spektri muutus lõpus. Lisas H72 on näide taskaalust väga sarnaste spektritega ainete vahel. Kui neeldumismaksimumide erinevus on piisav, on vähimruutude meetodiga võimalik arvutada ka sellisel juhul usaldusväärselt ΔpK_a väärtus. Lisas H73 on näide sellisest tasakaalust, kus üks uuritavatest ainetest moodustab homoassotsiaate. Lisas H74 on toodud ära kokkuvõtlik tabel hapete vahel mõõdetud tasakaaludest.

Osad fenoolid (**H23, H25, H26, H29, H33, H40, H45**) moodustasid mõõtmisel kasutatud kontsentratsioonidel assotsiaate ning spektritesse tekkisid anomaaliad (lisad H23, H26, H33, H40, H45). Enam assotsieeruvate hapete spektritest (nt lisad H23, H26 jt) on näha, et tiitrimise algul ja lõpus, kui homoassotsiaatide kontsentratsioon on väike, läbivad spektrid isosbestilist punkti ja neeldumise muutus on proportsionaalne lisatava titrandi hulga. Tiitrimise keskpäigas aga on homoassotsiaatide kontsentratsioon suurem ja spektritesse tekivad anomaaliad. Asendamata fenooli homoassotsiatsioonikonstant $\log K_{\text{AHA}^-} = 4.2$ [2] ning sellises suurusjärgus asendatud fenoolide korral võeti see ka arvutustes arvesse (4.4). Arvesse võetud homoassotsiatsioonikonstantide väärtused on ära toodud tabelis 5.

Tabel 5. Käesolevas töös uuritud assotsieeruvate hapete arvutustes arvesse võetud homoassotsiatsioonikonstantide väärtused

Nr	Hape	$\log K_{\text{AHA}^-}$
H23	2,3,5,6-F ₄ -fenool	4.8
H25	1-perfluoronaftool	4.0
H26	2,3,4,5,6-F ₅ -fenool	4.8
H29	2-perfluoronaftool	4.0
H33	4-C ₆ F ₅ -2,3,5,6-F ₄ -fenool	4.8
H40	4-CF ₃ -2,3,5,6-F ₄ -fenool	4.3
H45	4-NC ₅ F ₄ -OH	4.4

Esialgsete plaanide järgi püüti skaalasse siduda ka 9-trifluorometüülfluoreen ja 9-pentafluoroetüülfluoreen. Need ained jäeti aga skaalast välja, kuna nende deprotoneerumise protsess ei ole pöörduv. Arvatavsti elimineerub trifluorometüül- ja pentafluoroetüülrühmast negatiivse laengu tõttu fluori anioon ja moodustub kaksikside, tekivad vastavalt neutraalsed 9-difluorometüleenfluoreen ja 9-tetrafluoroetülideenfluoreen, millele protonit enam võimalik liita ei olnud.

5.2.1 Suhteliste happelisuste skaala koostamine

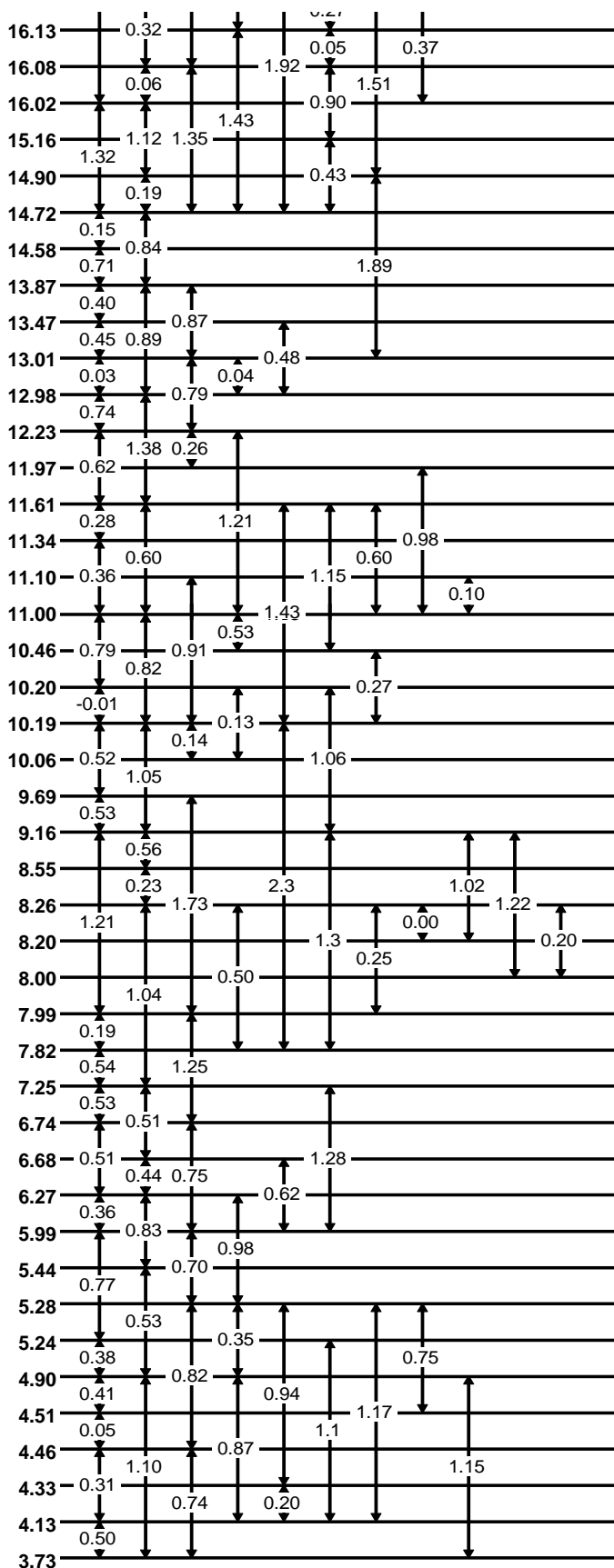
Hapete skaala koostamine käis sama põhimõtte järgi kui aluste skaala koostamine (5.1.1). Iga ainetepaari lahuse erinevatel happelisustel registreeriti spektrid ja nende põhjal arvutati selles olevate ainete pK_a väärtuste erinevused. Kuna lineaarsete kombinatsioonide vähimruutude meetod (4.4 C) on UV-Vis alas neelavate ning kattuvate neeldumiste korral kõige universaalsem ja paremini rakendatav meetod, siis eelistati sellel meetodil saadud tulemusi lihtsamatel meetoditel saadutele. Tihti ei olnudki võimalik teistel meetoditel arvutada, sest paljudel neutraalsetel hapetel on sarnased spektrid ja isosbestilised punktid on vaid väga lühikestel lainepikkustel.

Saadud tulemustest koostati ainete happelisuste skaala (tabel 6), mis on juba olemasoleva kooskõlalise skaala [72] pikendus. Skaalal asuvate ainete suhteliste happelisuste põhjal on leitud ainete absoluutsed pK_a väärtused ning pK_a väärtuste standardhälve. Kogu skaala ulatus on kaetud vähemalt kahekordselt.

Tabel 6. Hapete suhteliste happelisuste skaala atsetonitrilis

Nr	Hape	pK_a	Eksperimentaalselt mõõdetud ΔpK_a
H1	9-C ₆ F ₅ -fluoreen	28.12	
H2	(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ H ₅)CHCN	26.97	1.15
H3	(4-NC ₅ F ₄)(C ₆ H ₅)NH	26.34	0.63 1.96
H4	(C ₆ H ₅)(C ₆ F ₅)CHCN	26.15	1.78 0.82
H5	(4-Me ₂ N-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)NH	25.12	0.20 1.03
H6	(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)NH	24.95	1.20 0.17
H7	2,3,4,5,6-(CF ₃) ₅ -aniliin	24.59	0.64 0.10
H8	Oktfluorofluoreen	24.49	0.58 0.72
H9	Fluoradeen	23.90	-0.96 1.70
H10	9-COOMe-fluoreen	23.55	1.73
H11	2-NO ₂ -fenool	22.87	0.67 1.05 0.68 0.73
H12	(C ₆ F ₅)CH(COOEt) ₂	22.87	-0.04
H13	(4-Me-C ₆ F ₄) ₂ CHCN	22.83	0.28 1.49 0.92 0.90 0.35
H14	2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₃) ₃ -aniliin	22.54	0.57
H15	(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	21.97	0.60
H16	9-CN-fluoreen	21.38	
H17	(4-H-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	21.13	0.25 0.26
H18	(C ₆ F ₅) ₂ CHCN	21.12	-1.01
H19	(4-Cl-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	20.38	0.76 0.75
H20	2,4,6-Br ₃ -fenool	20.36	1.03 1.02 0.29 0.26 -0.01
H21	(2,4,6-Cl ₃ -C ₆ F ₂)(C ₆ F ₅)CHCN	20.15	0.21 0.29 0.25 0.06
H22	(2-C ₁₀ F ₇)(C ₆ F ₅)CHCN	20.10	0.40 0.48
H23	2,3,5,6-F ₄ -fenool	19.75	-0.50 0.43 1.02 0.56 0.82
H24	2,4,6-(SO ₂ F) ₃ -aniliin	19.67	
H25	1-perfluoronaftool	19.65	
H26	2,3,4,5,6-F ₅ -fenool	19.59	-0.32 0.34 0.42 0.25
H27	(2-C ₁₀ F ₇) ₂ CHCN	19.34	0.76 0.25
H28	9-C ₆ F ₅ -oktafluorofluoreen	18.89	0.44 0.83
H29	2-perfluoronaftool	18.49	0.41 1.19 0.73
H30	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	18.16	0.31 0.06
H31	(4-H-C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	18.09	
H32	2,3,4,5,6-Cl ₅ -fenool	18.02	0.36
H33	4-C ₆ F ₅ -2,3,5,6-F ₄ -fenool	17.83	0.19 0.28
H34	2,3,4,5,6-Br ₅ -fenool	17.83	-0.59 0.75 0.41 0.26 0.37
H35	(C ₆ F ₅)CH(CN)COOEt	17.75	0.08 0.26 0.37
H36	4-Me-C ₆ H ₄ CH(CN) ₂	17.59	
H37	(2-C ₁₀ F ₇)CH(CN)COOEt	17.49	1.10 1.15 0.92 0.10
H38	(4-Cl-C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	17.39	1.03
H39	2,4-(NO ₂) ₂ -fenool	16.67	0.92 0.27
H40	4-CF ₃ -2,3,5,6-F ₄ -fenool	16.46	1.49 0.03 0.54 0.27
H41	(4-NC ₅ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	16.41	0.60 0.27
H42	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄) ₂ CHCN	16.13	0.32 0.05 0.37

H42 (4-CF₃-C₆F₄)₂CHCN
H43 (4-CF₃-C₆F₄)CH(CN)COOEt
H44 (4-NC₅F₄)(2-C₁₀F₇)CHCN
H45 4-NC₅F₄-OH
H46 (4-NC₅F₄)CH(CN)COOEt
H47 3-CF₃-C₆H₄CH(CN)₂
H48 Sahariin
H49 4-Me-C₆F₄CH(CN)₂
H50 (4-NC₅F₄)₂CHCN
H51 C₆F₅CH(CN)₂
H52 4-H-C₆F₄CH(CN)₂
H53 2-C₁₀F₇CH(CN)₂
H54 Tos₂NH
H55 4-NO₂-C₆H₄CH(CN)₂
H56 (C₆H₅SO₂)₂NH
H57 4-Cl-C₆H₄SO₂NHTos
H58 Pikriinhape
H59 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-fenool
H60 (4-Cl-C₆H₄SO₂)₂NH
H61 4-CF₃-C₆F₄CH(CN)₂
H62 4-NO₂-C₆H₄SO₂NHTos
H63 4-Cl-3-NO₂-C₆H₃SO₂NHTos
H64 4-NO₂-C₆H₄SO₂NHSO₂C₆H₄-4-Cl
H65 TosOH
H66 (4-NO₂-C₆H₄SO₂)₂NH
H67 2,4,6-(SO₂OCH₂CF₂CF₂H)₃-fenool
H68 2,4,6-(SO₂OCH₂CF₃)₃-fenool
H69 1-C₁₀H₇SO₃H
H70 C₆H₅CHTF₂
H71 4-Cl-C₆H₄SO₃H
H72 3-NO₂-C₆H₄SO₃H
H73 4-NO₂-C₆H₄SO₃H
H74 TosNHTf
H75 C₆H₅SO₂NHTf
H76 4-Cl-C₆H₄SO₂NHTf
H77 2-NO₂-C₆H₄-NH₃⁺
H78 4-Cl-C₆H₄SO(=NTf)NHTos
H79 2,4,6-Tf₃-fenool
H80 4-NO₂-C₆H₄SO₂NHTf
H81 4-Cl-C₆H₄SO(=NTf)NHSO₂C₆H₄-4-Cl
H82 4-Cl-2-NO₂-C₆H₃-NH₃⁺
H83 2,3,5-tritsüanotsüklopentadien
H84 4-Cl-C₆H₄SO(=NTf)NHSO₂C₆H₄-4-NO₂



Tos - 4-Me-C₆H₄SO₂-

Tf - CF₃SO₂-

5.2.2 Absoluutsete pK_a väärtuste leidmine

Absoluutsete pK_a väärtuste leidmiseks tuleb suhteline skaala siduda teadaoleva pK_a väärtusega aine(te) külge (5.1.2). Mõõdetud hapete hulka kuulub ka üks varem põhjalikult uuritud ning nõuetele vastav aine. Selleks aineks on pikriinhape **H58**, mille pK_a väärtus atsetonitriilis on varem määratud kokkulangevalt kolmel erineval meetodil [91]. Pikriinhappe pK_a väärtuseks on saadud 11.0 ± 0.1 ühikut. Kõikide ainete pK_a väärtused leiti kasutades kõigi skaalale (tabel 6) jäävate suhteliste happelisuste väärtusi. Hapete skaala korral leiti absoluutsed pK_a väärtused sarnaselt aluste korral kasutatud võrrandile 38. ning standardhälve s vastavalt võrrandile 39.. Tabelis 6 esitatud ΔpK_a väärtuste $s = 0.03$ pK_a ühikut, $n_m = 177$, $n_c = 84 - 1 = 83$.

Kui absoluutsete pK_a väärtuste leidmiseks ankurdada skaala mitme teadaoleva pK_a väärtusega aine külge, tekib oht, et mõnedele ainetele leitavad pK_a väärtused on rohkem mõjutatud kirjandusest võetud vigasest väärtusest. Skaala ankurdamine ühest punktist annab eeliseks selle, et kõik absoluutsed pK_a väärtused on sellisel juhul võimalikust vigasest ankrupunkti pK_a absoluutväärtusest ühtemoodi mõjutatud ja nende suhtelised väärtused jäävad mõjutamata.

Kirjandusest on leida käesolevas töös uuritud hapete kohta pK_a väärtuseid eelkõige just gaasifaasis ja DMSO keskkonnas, vähem ka heptaani (C7), dimetoksüetaani (DME) ja AN keskkonnas (tabel 7). Tuleb rõhutada, et heptaani keskkonna pK_{ip} väärtused tabelis 7 ei ole absoluutsed vaid mõõdetud happe **H28** suhtes, mille pK_{ip} väärtuseks on võetud 0.00 ühikut. Loodetavasti leitakse tulevikus heptaani keskkonnas mõne aine jaoks absoluutne pK_{ip} väärtus.

Tabel 7. Kirjanduses toodud käesolevas töös mõõdetud hapete happelisused AN, DMSO, vee, heptaani ja DME keskkonnas ning gaasifaasihappelisused

Nr	Hape	pK_a (AN) ^a	pK_a (DMSO) ^a	pK_a (H ₂ O) ^a	pK_{ip} (C7) ^b	pK_a (DME) ^c	GA (kcal/ mol) ^d
H1	9-C ₆ F ₅ -fluoreen		14.7 ^l			15.2 ^r	
H2	(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ H ₅)CHCN		13.2 ^m				328.2 ^m
H3	(4-NC ₅ F ₄)(C ₆ H ₅)NH		14.5 ⁿ				323.5 ⁿ
H4	(C ₆ F ₅)(C ₆ H ₅)CHCN		12.8 ^m			11.8	325.6 ^m
H5	(4-Me ₂ N-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)NH		13.6 ^o				

H6	(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)NH		13.3 ^o		7.04		320.0 ⁿ
H8	Oktafluorofluoreen		10.8 ^l				317.3
H9	Fluoradeen		10.5 ^m		6.40		324.9 ^m
H10	9-COOMe-fluoreen		10.35 ^l			9.2 ^s	
H11	2-NO ₂ -fenool	22.1 ^e	11.0 ^e	7.21 ^q , 7.23			329.5 ^t
H12	(C ₆ F ₅)CH(COOEt) ₂					3.2	
H13	(4-Me-C ₆ F ₄) ₂ CHCN				4.61		
H15	(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN				3.29	7.1	316.1 ^m
H16	9-CN-fluoreen	20.8 ^f	8.4 ⁿ , 8.3 ^{l,m}			7.9 ^s	321.4 ^m
H17	(4-H-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN					6.7	
H18	(C ₆ F ₅) ₂ CHCN		7.95 ^{l,m}		1.85	6.4	312.4
H19	(4-Cl-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN		7.5 ^m		1.09	5.4	311.8 ^m
H21	(2,4,6-Cl ₃ -C ₆ F ₂)(C ₆ F ₅)CHCN				1.10		
H22	(2-C ₁₀ F ₇)(C ₆ F ₅)CHCN					5.5	
H24	2,4,6-(SO ₂ F) ₃ -aniliin		7.8				307.5
H25	1-perfluoronaftool	19.4	8.9				314.0
H26	2,3,4,5,6-F ₅ -fenool	19.5	8.9	5.53			320.8
H27	(2-C ₁₀ F ₇) ₂ CHCN				-0.68		
H28	9-C ₆ F ₅ -oktafluorofluoreen				0.00	5.3 ^r	301.8
H29	2-perfluoronaftool	17.8	7.9				312.4
H30	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN		4.9 ^m		-1.39	3.9	307.5
H31	(4-H-C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt		4.9 ^m				315.6 ^m
H32	2,3,4,5,6-Cl ₅ -fenool	17.2	7.05 ^p , 7.2	5.26			
H35	(C ₆ F ₅)CH(CN)COOEt		4.7 ^m , 5.1 ^l			3.5	313.5
H36	4-Me-C ₆ H ₄ CH(CN) ₂		4.85 ^m				315.7
H37	(2-C ₁₀ F ₇)CH(CN)COOEt					3.3	
H38	(4-Cl-C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt		4.5 ^m			3.1	312.5 ^m
H39	2,4-(NO ₂) ₂ -fenool	16.0 ^g , 15.3 ^e , 18.4 ^h	5.2 ^{e,p} , 5.4 ^e	4.09 ^q			308.6
H41	(4-NC ₅ F ₄)(C ₆ F ₄)CHCN		3.3 ^m			2.2	305.7
H42	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄) ₂ CHCN		3.3 ^m				302.1
H43	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt		3.0 ^m				307.8 ^m

H44	(4-NC ₅ F ₄)(2-C ₁₀ F ₇)CHCN					1.9	
H45	4-NC ₅ F ₄ -OH	15.2	5.4				311.3
H46	(4-NC ₅ F ₄)CH(CN)COOEt		3.2 ^m				303.5
H47	3-CF ₃ -C ₆ H ₄ CH(CN) ₂						307.0
H48	Sahariin		4.0 ^p				
H49	4-Me-C ₆ F ₄ CH(CN) ₂						308.0
H50	(4-NC ₅ F ₄) ₂ CHCN		2.4 ^m				302.2
H51	C ₆ F ₅ CH(CN) ₂		0.3 ^m				303.6
H52	4-H-C ₆ F ₄ CH(CN) ₂						305.5
H53	2-C ₁₀ F ₇ CH(CN) ₂						301.8
H55	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ CH(CN) ₂		-1.8 ^m				299.5
H58	Pikriinhape	11.0 ⁱ	-1.09 ^p , -1.0	0.29 ^q , 0.3			302.8
H61	4-CF ₃ -C ₆ F ₄ CH(CN) ₂						301.5
H65	TosOH	8.01 ^j 8.73 ^h					
H70	C ₆ H ₅ CHTf ₂		2.0 ^m				301.3
H79	2,4,6-(Tf) ₃ -fenool						291.8
H83	2,3,5- (CN) ₃ -tsüklopentadien	3.00 ^k					

^a Viide 84. ^b Viide 54, **H28** suhtes. ^c Viide 60. ^d Viide 12. ^e Viide 127. ^f Viide 112. ^g Viide 89. ^h Viide 128. ⁱ Viide 91. ^j Viide 129. ^k Viide 17. ^l Viide 5. ^m Viide 130. ⁿ Viide 122. ^o Viide 61. ^p Viide 2. ^q Viide 4. ^r Viide 61. ^s Viide 62. ^t Viide 131.

5.2.3 Töös uuritud hapete happelisuste võrdlus

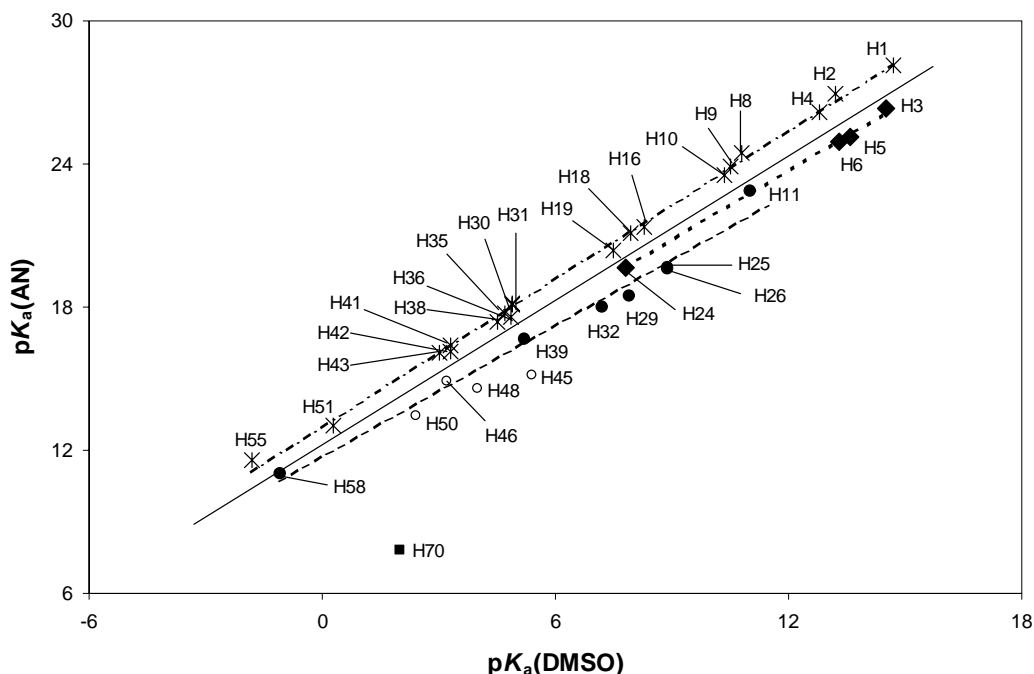
Saamaks antud töös uuritud hapete erinevates keskkondades mõõdetud pK_a väärtuste vahel terviklikku ülevaadet, on neid korreleeritud. Nende korrelatsioonide põhjal on võimalik hinnata keskkonna mõjusid ainete peredele ja leida funktsionaalrühmade mõju hapete tugevusele. Samuti on võimalik ennustada uurimata ainete happelisusi AN keskkonnas, mille jaoks on infot kirjanduses suhteliselt vähe.

pK_a väärtused DMSO ja AN keskkonna vahel on suhteliselt heas korrelatsioonis. Korrelatsioonist on välja jäetud üks oluliselt kõrvale kalduv punkt, hape **H70** (joonis 9).

Korrelatsioonivõrrand on järgmine:

$$pK_a(\text{AN}) = 12.23 + 1.011 pK_a(\text{DMSO}) \quad (56.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.044; s(\text{algorinaat}) = 0.36; n = 34; r^2 = 0.943; S = 1.11$$



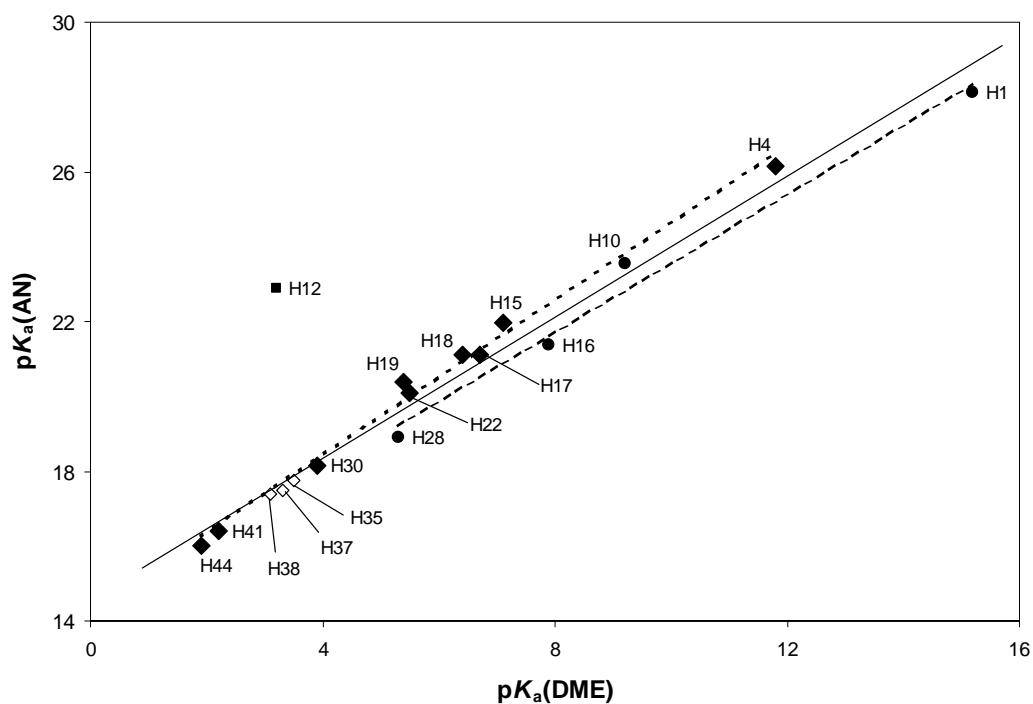
Joonis 9. Käesolevas töös uuritud hapete pK_a väärtuste DMSO-s ja AN-s korrelatsioon. Pidev joon (—) on kõikide mõõdetud hapete korrelatsioonisirge, katkendlik joon (- - -) fenoolide, punktiirjoon (·····) NH-hapete ja vahelduv joon (- · - · - · -) CH-hapete korrelatsioonisirge.

Jooniselt 9 on näha, et sirgete tõusud on suhteliselt sarnased ning ühe-lähedased. See tähendab, et DMSO on võrreldes AN-ga sarnaste diferentseerivate omadustega kõikide ühendite klasside jaoks ning tundlikkus asendajate suhtes aromaatses tuumas on nendes kahes keskkonnas lähedane.

Korrelatsioon pK_a väärtuste vahel AN ja DME keskkonnas on toodud joonisel 10. Korrelatsioonist on välja jäetud üks eriti hälbinud punkt, hape **H12**. Üldine korrelatsioonivõrrand on:

$$pK_a(\text{AN}) = 14.58 + 0.942 pK_a(\text{DME}) \quad (57.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.036; s(\text{algorinaat}) = 0.25; n = 16; r^2 = 0.980; S = 0.50$$

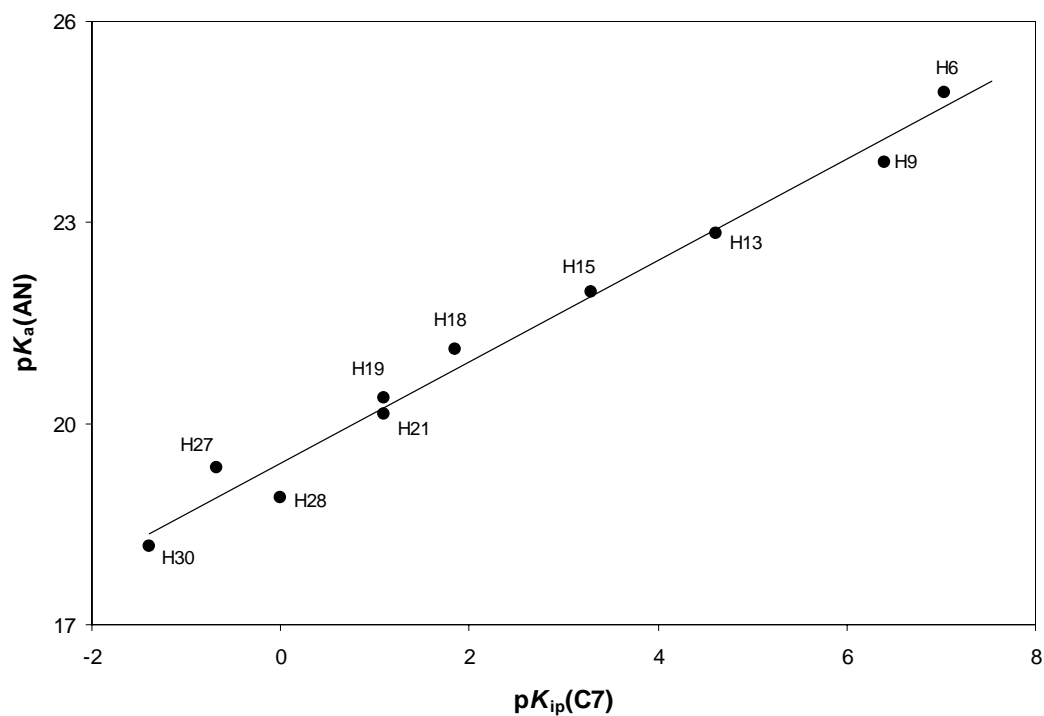


Joonis 10. Käesolevas töös uuritud hapete pK_a väärtuste DME-s ja AN-s korrelatsioon. Pidev joon (—) on kõikide mõõdetud hapete korrelatsioonisirge, katkendlik joon (- - -) fluoreenide ja punktiirjoon (·····) asendatud diarüülatsetonitriilide korrelatsioonisirge.

Heptaani suhteliste pK_{ip} väärtuste ja AN keskkonna pK_a väärtuste vaheline korrelatsioon on kirjeldatav järgmise võrrandiga:

$$pK_a(\text{AN}) = 19.41 + 0.755 pK_{ip}(\text{C7}) \quad (58.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.036; s(\text{algordinaat}) = 0.13; n = 10; r^2 = 0.982; S = 0.32$$

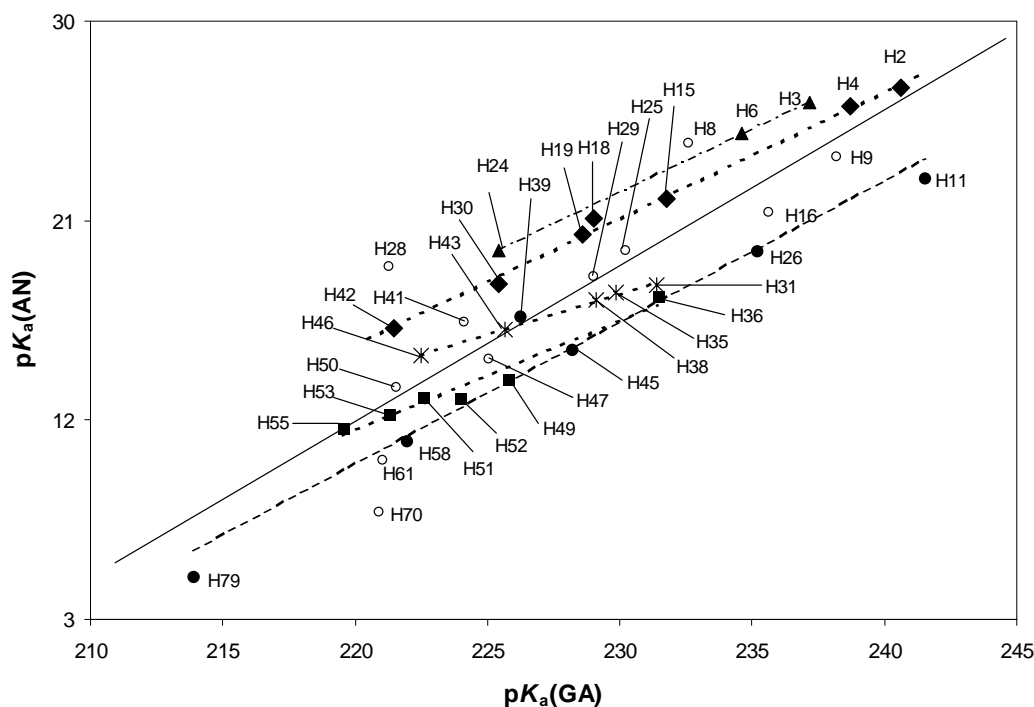


Joonis 11. Käesolevas töös uuritud hapete AN keskkonna pK_a väärtuste ja heptaani suhteliste pK_{ip} väärtuste vaheline korrelatsioon. Pidev joon (—) on kõikide mõõdetud hapete korrelatsioonisirge.

Gaasifaasihappelisused ei korreleeru AN pK_a väärtustega kuigi hästi. Siiski teatud ühendite grupid saavutavad suhteliselt hea korrelatsiooni (joonis 12). Korrelatsioonivõrrand kõikide hapete iseloomustamiseks on järgmine ($pK_a(GA) = GA$ (kcal/mol)/1.364 (kcal/mol)):

$$pK_a(AN) = -142.96 + 0.704 pK_a(GA) \quad (59.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.062; s(\text{algordinaat}) = 14.08; n = 38; r^2 = 0.783; S = 2.45$$



Joonis 12. Käesolevas töös uuritud hapete AN keskkonna pK_a väärtuste ja gaasifaasi-happelisuste vaheline korrelatsioon. Pidev joon (—) on kõikide mõõdetud hapete korrelatsioonisirge, katkendlik joon (- - -) fenoolide, vahelduv joon (- · - · - · -) NH-hapete korrelatsioonisirge, punktiirjoontega on märgitud arüürasendatud diarüülatsetonitriilide (··◆··), etüülarüülsüanoatsetaatide (·· * ··) ja arüülmaloonnitriilide (·· ■ ··) korrelatsioonisirged.

Kui kõiki nelja korrelatsiooni (võrrandid 56., 57., 58., 59.) võrrelda, siis korrelatsioonivõrrandite tõusude väärtused vähenevad vastavalt keskkondade polaarsuste vähenedes. See tähendab, et mida apolaarsem on keskkond, seda enam sõltub hapete tugevus molekuli struktuurist (sh asendajatest arüülrühmas).

5.2.3.1 Fenoolid

Fenoolide pK_a väärtused AN ja DMSO keskkonnas annavad järgmise võrrandi:

$$pK_a(\text{AN}) = 11.73 + 0.919 pK_a(\text{DMSO}) \quad (60.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.061; s(\text{algordinaat}) = 0.47; n = 7; r^2 = 0.979; S = 0.58$$

Korrelatsioonist jäeti välja hape **H45**. See aine on küll sarnane fenoolidele, kuid kuna tegemist on siiski fenüülrühma asemel heterotsükliga, on arusaadav, et selline ühend võib hälvida korrelatsioonist.

Ka 1- ja 2-perfluoronaftool (**H25** ja **H29**) ei ole päris fenoolide analoogid, kuid antud juhul sobivad need korrelatsiooni hästi.

Jooniselt 9 on näha, et ka **H11**, 2-nitrofenool hälbib fenoolide korrelatsioonist suhteliselt palju, kuid ei jäetud siiski korrelatsioonist välja. Võrreldes DMSO-ga, võiks 2-nitrofenool olla AN-s tugevam hape. Selline erinevus võib tulla AN ja DMSO erinevast solvatatsioonivõimest. AN keskkonnas võib *orto*-asendis nitrorühma ja fenooli hüdroksüülrühma vahel tekkida vesinikside, mistõttu vastav aine ei käitu enam nii tugeva happena. 2,4-dinitrofenooli (**H39**) korral sellist nähtust ei täheldatud, kuna *para*-asendis olev nitrorühm on võrreldes *orto*-asendis oleva nitrorühmaga isegi tugevam resonantsaktseptor ning negatiivne laeng, mis happe dissotsieerumisel tekib, jääb kahe rühma hooleks ja intramolekulaarse vesiniksideme osatähtsus väheneb.

Fenoolide happelisuste tundlikkus asendajate suhtes on DMSO keskkonnas suurem kui AN keskkonnas.

Gaasifaasihappelisuste ja AN pK_a väärtuste vaheline korrelatsioon on järgmine (joonis 12):

$$pK_a(\text{AN}) = -131.00 + 0.641 pK_a(\text{GA}) \quad (61.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.071; s(\text{algordinaat}) = 16.22; n = 6; r^2 = 0.953; S = 1.55$$

Antud korrelatsioonist jäeti välja 1- ja 2-perfluoronaftooli (**H25** ja **H29**) pK_a väärtused. Selliste hapete hälbimine teiste fenoolide pK_a väärtuste AN keskkonnas ja gaasifaasihappelisuste vahelisest korrelatsioonist on ka ilmne nende molekulide suuruse tõttu. Korrelatsioonist hälbib ligikaudu 3 pK_a ühikut 2,4-dinitrofenool (**H39**), kuid siiski ei jäetud seda ainet korrelatsioonist välja (võrrand 61.). 2-nitrofenooli (**H11**) ja pikriinhappe (**H58**) korral hälbimine puudub, mis näitab happe **H39** spetsiifilist erinevust kas gaasifaasis või AN keskkonnas.

Kui 2,4-dinitrofenool siiski (**H39**) jätta korrelatsioonist välja, saadakse oluliselt parem korrelatsioon, mida iseloomustab järgmine võrrand:

$$pK_a(\text{AN}) = -134.04 + 0.652 pK_a(\text{GA}) \quad (62.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.026; s(\text{algordinaat}) = 5.98; n = 5; r^2 = 0.995; S = 0.57$$

Fenoolide happelisuste tundlikkus asendajate suhtes on gaasifaasis oluliselt suurem kui AN keskkonnas.

Para-asendatud 4-X-2,3,5,6-tetrafluorofenoolide (**H23**, **H26**, **H33**, **H40**) pK_a väärtuste korrelatsioon substituentikonstantidega σ_F ja σ_R annavad korrelatsioonivõrrandi:

$$pK_a(\text{AN}) = pK_a^0 + \rho_F \sigma_F + \rho_R \sigma_R \quad (63.)$$

$$pK_a^0 = 19.48; s(pK_a^0) = 0.21; \rho_F = -4.64; s(\rho_F) = 0.60; \rho_R = -8.12; s(\rho_R) = 0.95; n = 5; \\ r^2 = 0.981; S = 0.31$$

Kirjandusest [84] on teada ka 4-metüül-2,3,5,6-tetrafluorofenooli pK_a väärtus, selleks on 20.3 ning ka see väärtus on kaasatud ülaltoodud korrelatsiooni (võrrand 63.).

5.2.3.2 CH-happed

CH-happed on sellised happed, mille protonisatsioonitsentriks on süsiniku aatom. Antud töös mõõdetud CH-hapete hulka kuuluvad peamiselt arüülasendatud diarüülatsetonitriilid, etüülarüülsüanoatsetaadid ja arüülmaloonitriilid ning asendatud fluoreenid.

AN ja DMSO keskkonna pK_a väärtused peaaegu kõikide CH-hapete korral moodustavad hea korrelatsiooni (joonis 9):

$$pK_a(\text{AN}) = 12.91 + 1.038 pK_a(\text{DMSO}) \quad (64.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.013; s(\text{algordinaat}) = 0.10; n = 19; r^2 = 0.997; S = 0.25$$

CH-hapete hulgast jäi välja ühend **H70**, mis kaldub niivõrd kõrvale, et jäeti välja ka üldisest korrelatsioonist. Samuti jäeti korrelatsioonist välja happed **H46** ja **H50**. Need on jällegi heterotsüklitega ühendid ning võimalik, et sellist tüüpi ühendid käituvad DMSO keskkonnas teisiti kui AN keskkonnas. Samalaadne ühend (**H45**) hälbis ka fenoolide korral.

Arüülasendatud **diarüülatsetonitriilides** on arüülrühmadeks peamiselt *para*-asendatud fluoreeritud fenüülrühmad, mis on suhteliselt tugevad elektronaktseptoorsed rühmad. Sellise rühma mõju ühendi happelisusele sõltub rühma steerilisest orientatsioonist ja fenüülrühmade asendajatest.

AN ja DME keskkonna pK_a väärtused korreleeruvad diarüülatsetonitriilide korral suhteliselt hästi (joonis 10):

$$pK_a(\text{AN}) = 14.31 + 1.034 pK_a(\text{DME}) \quad (65.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.036; s(\text{algordinaat}) = 0.23; n = 9; r^2 = 0.992; S = 0.30$$

Erinevalt üldisest korrelatsioonist (võrrand 57.) on diarüülatsetonitriilide happelisuste tundlikkus asendajate suhtes AN keskkonnas isegi natukene suurem kui DME keskkonnas. See on täiesti vastupidine gaasifaasiga, kus tundlikkus arüülrühma asendajate suhtes on äärmiselt suur võrreldes AN keskkonnaga. Vastav võrrand on järgmine:

$$pK_a(\text{AN}) = -110.37 + 0.572 pK_a(\text{GA}) \quad (66.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.019; s(\text{algordinaat}) = 4.38; n = 7; r^2 = 0.995; S = 0.32$$

Korrelatsioonist on välja jäetud kaks 4-püridinüül asendajatega hapet **H41** ja **H50**, mis on AN keskkonnas tugevamad happed kui korrelatsioonist võiks eeldada.

Para-asendatud (4-X-2,3,5,6-tetrafluorofenüül)(perfluorofenüül)atsetonitriilide (**H15**, **H17**, **H18**, **H19**, **H30**) pK_a väärtuste korrelatsioon substituendikonstantidega σ_F ja σ_R annavad korrelatsioonivõrrandi:

$$pK_a(\text{AN}) = pK_a^0 + \rho_F \sigma_F + \rho_R \sigma_R \quad (67.)$$

$$pK_a^0 = 21.00; s(pK_a^0) = 0.09; \rho_F = -4.48; s(\rho_F) = 0.25; \rho_R = -8.03; s(\rho_R) = 0.43; n = 5; \\ r^2 = 0.996; S = 0.13$$

Arüülasendatud **arüülmaloonnitriilid** on olenevalt arüülrühma asendajatest tugevad CH-happed. Korrelatsioon gaasifaasi ja AN pK_a väärtuste vahel ei ole kuigi hea (joonis 12). Kui jätta trifluorometüül asendajatega ühendid (**H47** ja **H61**) korrelatsioonist välja, saab parema korrelastiooni, mida iseloomustab järgmine võrrand:

$$pK_a(\text{AN}) = -97.88 + 0.497 pK_a(\text{GA}) \quad (68.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.049; s(\text{algordinaat}) = 10.89; n = 6; r^2 = 0.963; S = 0.46$$

Trifluorometüül asendajatega ühendite hälbimine võib jällegi viidata SSAR efektile (vaata 5.1.3.1).

Para-asendatud 4-X-2,3,5,6-tetrafluorofenüülmaloonnitriilide (**H49**, **H51**, **H52**, **H61**) pK_a väärtuste korrelatsioon substituendikonstantidega σ_F ja σ_R annavad korrelatsioonivõrrandi:

$$pK_a(\text{AN}) = pK_a^0 + \rho_F \sigma_F + \rho_R \sigma_R \quad (69.)$$

$$pK_a^0 = 12.90; s(pK_a^0) = 0.08; \rho_F = -4.32; s(\rho_F) = 0.23; \rho_R = -7.74; s(\rho_R) = 0.39; n = 4; \\ r^2 = 0.998; S = 0.12$$

Arüülasendatud **etüülarüülsüanoatsetaadid** käituvad gaasifaasis erakordselt, kuna on eriti tundlikud arüülrühma asendajate suhtes (joonis 12). Korrelatsioonivõrrand selle iseloomustamiseks on järgmine:

$$pK_a(\text{AN}) = -67.43 + 0.370 pK_a(\text{GA}) \quad (70.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.013; s(\text{algordinaat}) = 3.05; n = 5; r^2 = 0.996; S = 0.10$$

Erinevalt diarüülatsetonitriilidest, ei ole antud juhul hapet **H46** korrelatsioonist välja tarvis jätta. Sama kehtib ka fenoolide korral, gaasifaasis ei hälbinud ühend **H45**.

Para-asendatud etüül(4-X-2,3,5,6-tetrafluorofenüül)tsüanoatsetaatide (**H31**, **H35**, **H38**, **H43**) pK_a väärtuste korrelatsioon substituendikonstantidega σ_F ja σ_R annavad korrelatsioonivõrrandi:

$$pK_a(\text{AN}) = pK_a^0 + \rho_F \sigma_F + \rho_R \sigma_R \quad (71.)$$

$$pK_a^0 = 18.09; s(pK_a^0) = 0.01; \rho_F = -3.43; s(\rho_F) = 0.01; \rho_R = -4.88; s(\rho_R) = 0.02; n = 4; r^2 = 1.000; S = 0.01$$

Võrranditest 66., 68., 70. on näha CH-hapete pK_a väärtuste tundlikkuse kasv arüülrühma asendajate suhtes gaasifaasis. Kõige tundlikum on etüülarüülsüanoatsetaatide pere, järgneb arüülmaloonitriilide pere, seejärel diarüülatsetonitriilide pere ja kui kaasata ka fenoolid (võrrand 61.), siis nende pK_a väärtuste tundlikkus asendajate suhtes gaasifaasis on kõige madalam.

Võrranditest 63., 67., 69., 71. saab hapete perekondade happelisuste tundlikkuse asendajate elektronegatiivsuse (ρ_F) ja resonantsefkti (ρ_R) suhtes AN keskkonnas. Elektronegatiivsuse ja resonantsefkti suhtes on etüülarüülsüanoatsetaatide perekond kõige vähem tundlik. Teiste kolme ainete perekonna tundlikkus on suhteliselt sarnane ning oluliselt suurem.

Fluoreenid on huvitav rühm suhteliselt tugevaid CH-happeid. DME pK_a väärtused moodustavad AN pK_a väärtustega korrelatsiooni (joonis 10), mis erineb üldisest korrelatsioonist (võrrand 57.):

$$pK_a(\text{AN}) = 14.28 + 0.926 pK_a(\text{DME}) \quad (72.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.084; s(\text{algordinaat}) = 0.85; n = 4; r^2 = 0.984; S = 0.61$$

Fluoreenide gaasifaasihappelisused ja AN pK_a väärtused ei korreleeru kuigi hästi. DMSO keskkonna pK_a väärtustega korreleeruvad AN pK_a väärtustega sarnaselt kõikidele teistele CH-hapetele (joonis 9 ja võrrand 64.).

5.2.3.3 NH-happed

Skaala (tabel 6) nõrgemas osas on mõõdetud vaid kuue uue NH-happe pK_a väärtused. Nende hapete hulka kuuluvad arüülasendatud diarüülamiinid ja aniliinid. Varem on sama skaala tugevamate hapete osas mõõdetud hulgaliselt sulfoonimiidide happelisusi. Kahjuks ei ole olnud võimalik mõõta sulfoonimiidide happelisusi gaasifaasis [12]. Küll on aga teada osade NH-hapete pK_a väärtusi DMSO keskkonnas, mis annavad AN pK_a väärtustega suhteliselt hea korrelatsiooni (joonis 12):

$$pK_a(\text{AN}) = 12.05 + 0.974 pK_a(\text{DMSO}) \quad (73.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.033; s(\text{algordinaat}) = 0.42; n = 4; r^2 = 0.998; S = 0.18$$

Sahariin (**H48**), mille protonisatsioonitsentriks on samuti lämmastik, hälbib üldisest korrelatsioonist. See on heterotsükliline ühend, mille käitumine erinevates keskkondades ei vasta teiste antud töös kasutatud NH-hapete käitumisele.

NH-hapete korral on tundlikkus asendajate suhtes erinevalt CH-hapetest DMSO keskkonnas natukene suurem kui AN keskkonnas.

Gaasifaasis (joonis 12) on teada vaid kolme NH-happe gaasifaasihappelisused. Nende kolme väärtuse vahel AN keskkonnas ja gaasifaasis saab hea korrelatsiooni:

$$pK_a(\text{AN}) = -108.99 + 0.571 pK_a(\text{GA}) \quad (74.)$$

$$s(\text{tõus}) = 0.006; s(\text{algordinaat}) = 1.34; n = 3; r^2 = 1.000; S = 0.05$$

Kokkuvõtlikuks ülevaateks hapete erinevate keskkondade pK_a väärtuste vahelistest korrelatsioonidest on toodud alljärgnevas tabelis (tabel 8).

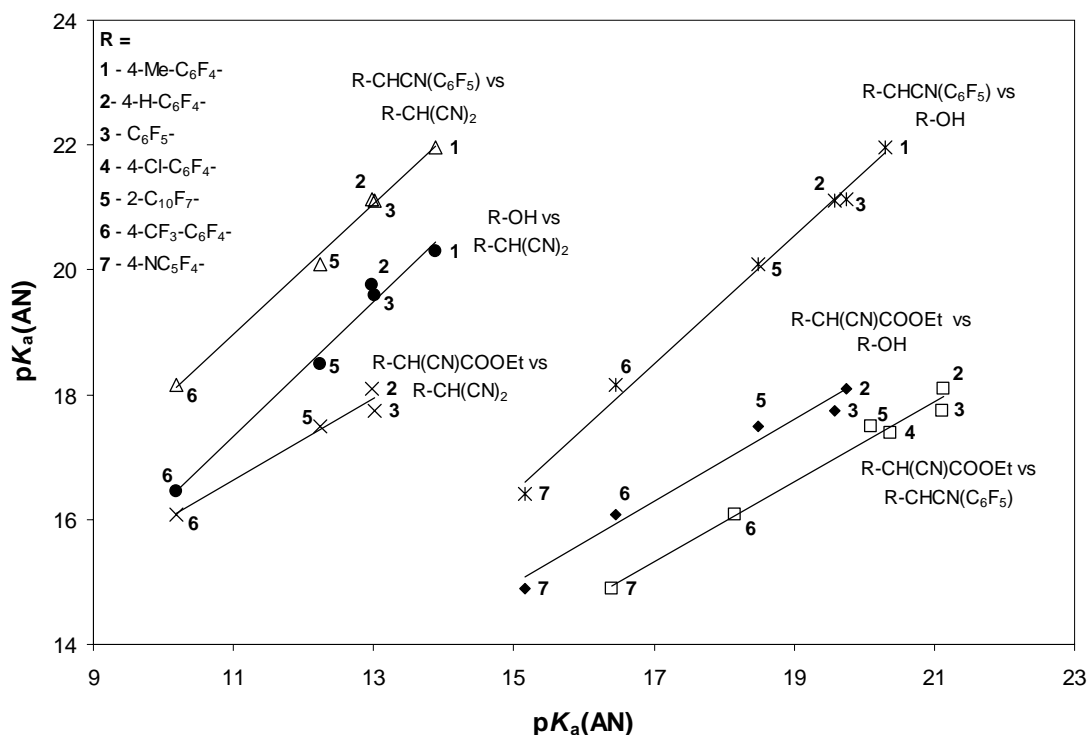
Tabel 8. Käesolevas töös uuritud hapete happelisuste vahelised korrelatsioonid erinevates keskkondades

Korrelatsioon		tõus	alg-ordinaat	s(tõus)	s(alg-ordinaat)	n	r ²	S
Kõik happed: (5.2.3)	pK _a (AN) vs pK _a (DMSO)	1.011	12.23	0.044	0.36	34	0.943	1.11
	pK _a (AN) vs pK _a (DME)	0.942	14.58	0.036	0.25	16	0.980	0.50
	pK _a (AN) vs pK _{ip} (C7)	0.755	19.41	0.036	0.13	10	0.982	0.32
	pK _a (AN) vs pK _a (GA)	0.704	-142.96	0.062	14.08	38	0.783	2.45
Fenoolid: (5.2.3.1)	pK _a (AN) vs pK _a (DMSO)	0.919	11.73	0.061	0.47	7	0.979	0.58
	pK _a (AN) vs pK _a (GA)	0.641	-131.00	0.071	16.22	6	0.953	1.55
	pK _a (AN) vs pK _a (GA) välja jäetud H39	0.652	-134.04	0.026	5.98	5	0.995	0.57
CH-happed: (5.2.3.2)	pK _a (AN) vs pK _a (DMSO)	1.038	12.91	0.013	0.10	19	0.997	0.25
Diarüülatsetonitriilid:	pK _a (AN) vs pK _a (DME)	1.034	14.31	0.036	0.23	9	0.992	0.30
	pK _a (AN) vs pK _a (GA)	0.572	-110.37	0.019	4.38	7	0.995	0.32
Arüülmaloonnitriilid:	pK _a (AN) vs pK _a (GA)	0.497	-97.88	0.049	10.89	6	0.963	0.46
Etüülarüültsüanoatsetaadid:	pK _a (AN) vs pK _a (GA)	0.370	-67.43	0.013	3.05	5	0.996	0.10
Fluoreenid:	pK _a (AN) vs pK _a (DME)	0.926	14.28	0.084	0.85	4	0.984	0.61
NH-happed: (5.2.3.3)	pK _a (AN) vs pK _a (DMSO)	0.974	12.05	0.033	0.42	4	0.998	0.18
	pK _a (AN) vs pK _a (GA)	0.571	-108.99	0.006	1.34	3	1.000	0.05

5.2.3.4 Erinevate hapete perekondade happelisuste omavaheline võrdlus

Antud töös uuritud hapete omavaheline võrdlus on oluline, et saaks samasuguste asendajatega hapete pK_a väärtuseid AN keskkonnas ligikaudselt ennustada. Sarnaste arüülasendajatega happed on fenoolid, arüülmaloonnitriilid, (arüül)(perfluorofenüül) atsetonitriilid, etüülarüültsüanoatsetaadid.

Joonisel 13 on kujutatud ülalnimetatud hapete vahelised korrelatsioonid. Ka 4-metüül-2,3,5,6-tetrafluorofenooli pK_a väärtus on korrelatsioonidesse kaasa arvatud.



Joonis 13. Käesolevas töös uuritud hapete AN keskkonna pK_a väärtuste võrdlus. Aineperekondade paaris esimesena nimetatud perekonna pK_a väärtused on y teljel.

Arüülmaloonnitriilide pK_a väärtustega loodud korrelatsioonides hälbivad teatud juhtudel 2,3,5,6-tetrafluorofenüül asendajatega ühendid.

Fenüülmaloonnitriilid **H51** ja **H52** käituvad erakordselt: 4-H-perfluorofenüül-asendatud hape **H52** on tugevam kui perfluorofenüül-asendatud hape **H51**. Üheski teises käesolevas töös mõõdetud ainete perekonnas sellist olukorda ei esine. Selle anomaalia põhjust on proovitud interpreteerida järgnevalt [72]: happes **H51** *para*-asendis asuva F-asendaja happelisust tugevdava aktseptoorse induktsiooniefekti mõjuala on lühike ning see kustub ruttu ja mõjutab happelisuse tsentrit vähe. Samaaegselt on *para*-F-asendaja ka resonantsdoonor ning selle mõju kaudu alandab happe **H51** tugevust. Resonantsefekt aga antud asendis π -konjugeeritud süsteemis ei kustu ja seetõttu jääbki happelisust nõrgendav mõju domineerima. Sisu poolest sama, aga MO teoorial baseeruv interpretatsioon võiks olla järgmine: kuna fluori keemiline side aromaatses tuumaga on suhteliselt lühike ning tema *p*-elektronide orbitaalid kattuvad happe **H51** molekulis veidi aromaatses tuuma π -orbitaalidega, siis annab fluor tuuma juurde elektrontihedust.

Käesolevas töös uuritud pentafluorofenüül- ja 2,3,5,6-tetrafluorofenüül asendajatega difenüülatsetonitriilide **H17** ja **H18** pK_a väärtuste erinevus on vaid 0.01 ühikut, samas kui

vastavate fenoolide **H23** ja **H26** pK_a väärtuste erinevus on 0.16 ühikut ning vastavate etüülfenüülsüanoatsetaatide **H31** ja **H35** pK_a väärtuste erinevus 0.34 ühikut (vastav perfluoro-ühend on kõigi kolme perekonna puhul happelisem). Nendest andmetest on selge, et selline nähtus esineb ainete perekonniti erineva ulatusega ning sõltub protonisatsioonitsentrist või selle küljes olevatest funktsionaalrühmadest.

Korrelatsioonivõrrandid ja neid iseloomustavad parameetrid on toodud järgmises tabelis (tabel 9). Selle tabeli järgi on edaspidi lihtne ennustada otsitava happe pK_a väärtust AN keskkonnas, kui mõne teise samasuguse arüülasendajaga happe pK_a väärtus on juba teada.

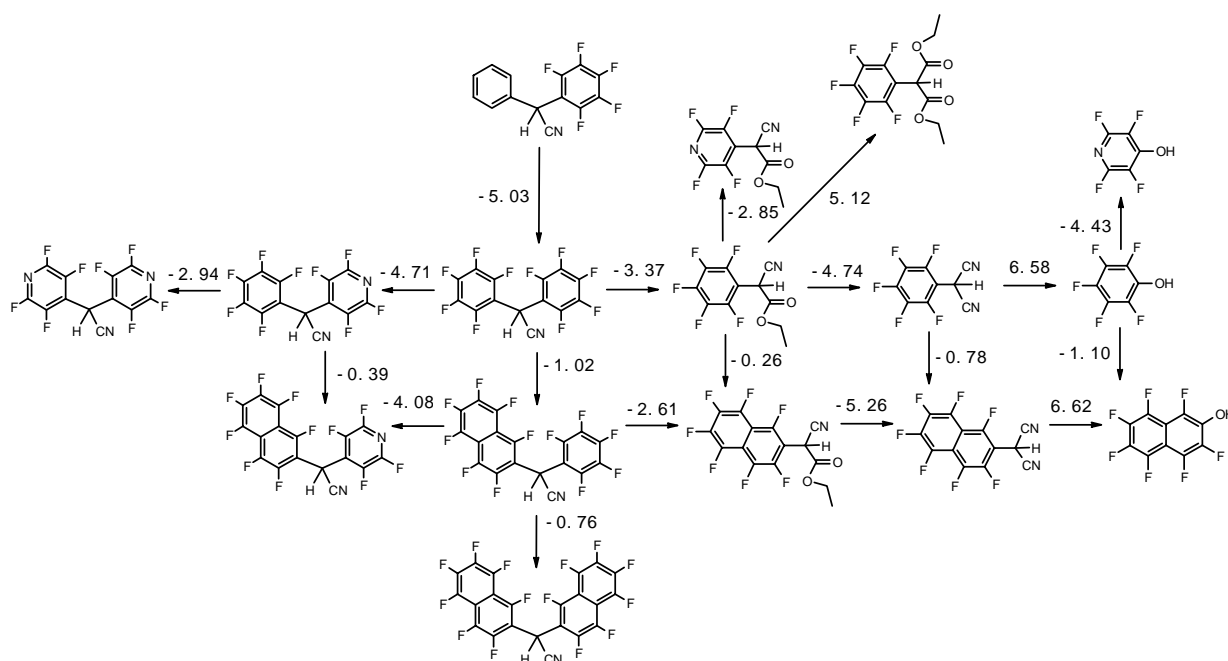
Tabel 9. Käesolevas töös uuritavad hapete perede pK_a väärtuste vahelised korrelatsioonivõrrandid ja neid iseloomustavad parameetrid

X \ Y	R-OH	R-CH(CN) ₂	R-CH(CN)COOEt	R-CHCN(C ₆ F ₅)
R-OH		$pK_a(Y) = 5.41 + 1.085 pK_a(X)$ $s(tõus) = 0.075;$ $s(\text{algordinaat}) = 0.94;$ $n = 5; r^2 = 0.986; S = 0.21$	$pK_a(Y) = -7.19 + 1.487 pK_a(X)$ $s(tõus) = 0.129;$ $s(\text{algordinaat}) = 0.19;$ $n = 5; r^2 = 0.978; S = 0.35$	$pK_a(Y) = -8.14 + 0.964 pK_a(X)$ $s(tõus) = 0.039;$ $s(\text{algordinaat}) = 0.77;$ $n = 6; r^2 = 0.994; S = 0.18$
R-CH(CN) ₂	$pK_a(Y) = -4.74 + 0.909 pK_a(X)$ $s(tõus) = 0.063;$ $s(\text{algordinaat}) = 1.19;$ $n = 5; r^2 = 0.986; S = 0.19$		$pK_a(Y) = -13.49 + 1.475 pK_a(X)$ $s(tõus) = 0.182;$ $s(\text{algordinaat}) = 3.16;$ $n = 4; r^2 = 0.970; S = 0.28$	$pK_a(Y) = -7.07 + 0.953 pK_a(X)$ $s(tõus) = 0.035;$ $s(\text{algordinaat}) = 0.72;$ $n = 5; r^2 = 0.996; S = 0.10$
R-CH(CN)COOEt	$pK_a(Y) = 5.10 + 0.657 pK_a(X)$ $s(tõus) = 0.057;$ $s(\text{algordinaat}) = 1.03;$ $n = 5; r^2 = 0.978; S = 0.23$	$pK_a(Y) = 9.39 + 0.658 pK_a(X)$ $s(tõus) = 0.081;$ $s(\text{algordinaat}) = 0.99;$ $n = 4; r^2 = 0.970; S = 0.19$		$pK_a(Y) = 4.42 + 0.641 pK_a(X)$ $s(tõus) = 0.038;$ $s(\text{algordinaat}) = 0.75;$ $n = 6; r^2 = 0.986; S = 0.16$
R-CHCN(C ₆ F ₅)	$pK_a(Y) = 0.97 + 1.030 pK_a(X)$ $s(tõus) = 0.041;$ $s(\text{algordinaat}) = 0.76;$ $n = 6; r^2 = 0.994; S = 0.19$	$pK_a(Y) = 7.47 + 1.045 pK_a(X)$ $s(tõus) = 0.039;$ $s(\text{algordinaat}) = 0.48;$ $n = 5; r^2 = 0.996; S = 0.11$	$pK_a(Y) = -6.52 + 1.538 pK_a(X)$ $s(tõus) = 0.092;$ $s(\text{algordinaat}) = 1.56;$ $n = 6; r^2 = 0.986; S = 0.25$	

Tabelist 9 saab eri ainete perekondade tundlikkuse pingerea asendajate suhtes arüülrühmas AN keskkonnas. Kõige tundlikumad on arüülasendatud (arüül)(perfluorofenüül)-atsetonitriilid, järgnevad fenoolid, sellele arüülmaloonnitriilid ja kõige vähem tundlikumad on etüülarüülsüanoatsetaadid.

5.2.3.5 Hapete happelisuste võrdlus funktsionaalrühmade alusel

Käesolevas töös uuritud hapete pK_a väärtuste võrdlust funktsionaalrühmade alusel on hea iseloomustada graafiliselt (joonised 14 ja 15).

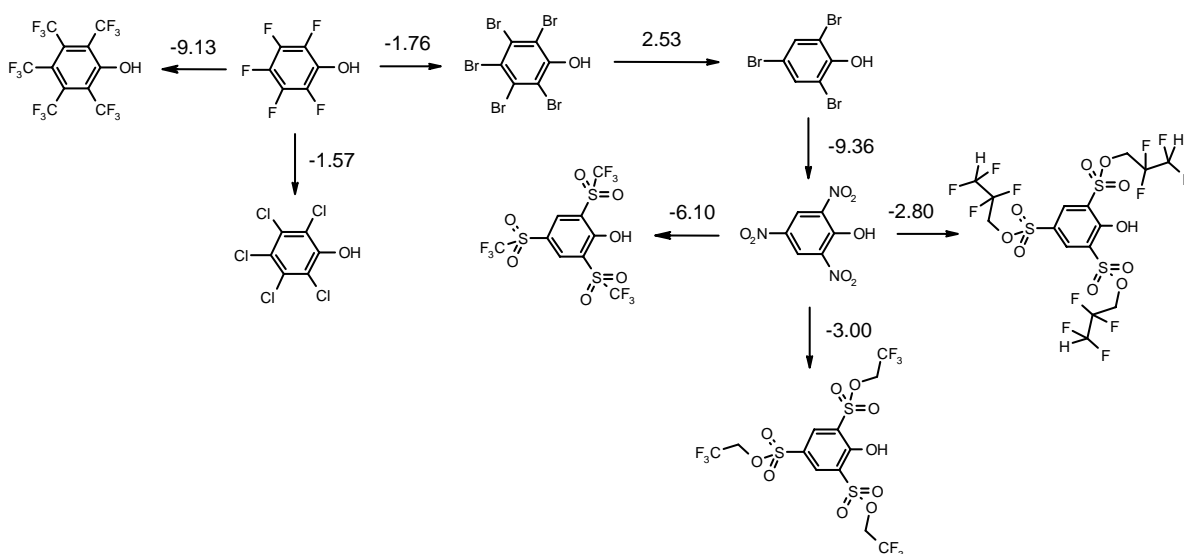


Joonis 14. Käesolevas töös uuritud hapete happelisuste võrdlus funktsionaalrühmade alusel.

Jooniselt 14 on näha, et perfluorofenüülrühmade järjestikune asendamine 2-perfluoronaftüülrühmaga ja 4-perfluoropüridinüülrühmaga ei ole aditiivne. Teise eelnimetatud rühma lisamine ei suurenda ühendi happelisust nii palju kui esimese rühma lisamine. Eriti tugevalt suurendab bis(perfluorofenüül)atsetonitriili happelisust esimese perfluorofenüülrühma asendamine ühe 4-perfluoropüridinüülrühmaga, koguni 4.7 pK_a ühikut. Perfluorofenüülrühma asendamine 4-perfluoropüridinüülrühmaga suurendab ühendite happelisust oluliselt enam, kui asendamine 2-perfluoronaftüülrühmaga.

Samuti on näha jooniselt 14, et üleminek reas diarüülatsetonitriil, etüülarüülsüanoatsetaat, arüülmaloonnitriil ja fenool muutub pK_a väärtus erinevate arüülsete asendajate (perfluorofenüül ja 2-perfluoronaftüül) korral erinevalt.

Kui asendada bis(perfluorofenüül)atsetonitriili, etüül(perfluorofenüül)tsüanoatsetaadi, perfluorofenüülmaloonnitriili ja perfluorofenooli üks perfluorofenüülrühm 2-perfluoronaftüülrühmaga või 4-perfluoropüridinüülrühmaga, siis pK_a väärtuse muutus perekonniti on täiesti erinev, kusjuures kõige väiksem muutus on etüülarüülsüanoatsetaadi korral (happelisuse kasv 0.26 pK_a ühikut). Ka fenüülrühma asendajate suhtes on etüülarüülsüanoatsetaatide perekond võrreldes teiste hapete perekondadega kõige vähem tundlik (tabel 9).



Joonis 15. Käesolevas töös uuritud asendatud fenoolide happelisuste võrdlus.

Joonis 15 on illustratiivne ülevaade asendatud fenoolide pK_a väärtuste muutuste kohta, varieerides fenüülrühma asendajaid. Perfluorofenool on teistest käesolevas töös 2,3,4,5,6-asendatud fenoolidest kõige nõrgem. Perbromofenool on 1.8 pK_a ühikut ja perklorofenool on 1.6 pK_a ühikut tugevam hape, pentakis(trifluorometüül)-fenool on aga koguni üle 9 ühiku tugevam hape. Trifluorometüülrühm on tugev elektronaktseptorne asendaja. Veelgi tugevamad elektrtonaktseptoorsed rühmad on nitrorühm ja fluoreeritud alküülsulfonüülrühm. Selliste asendajatega fenoolid on väga tugevad happed.

5.3 Meetodi rakendatavus

Käesoleva töö käigus ilmses, et kasutatud UV-Vis spektrofotomeetriline meetod on hästi rakendatav pK_a väärtuste uurimiseks nii aluste kui ka hapete korral, mis omavad happelisuse tsentriga konjugeeritud π -elektronsüsteeme. Meetod on sobiv ka nõrkade hapete uurimiseks atsetoontriili keskkonnas, kus anioonide solvatatsioon on nõrgem, kuna kasutatakse madalaid kontsentratsioone ning nõrkade hapete ioniseerumisega kaasnevad assotsiatsiooniprotsessid alluvad teatud juhul analüüsile.

Kuna mõõdetakse suhtelisi happelisusi ja korraga on lahuses mõlemad uuritavad ained, siis mõjuvad mitmed segavad faktorid korraga mõlemale ainele ja seetõttu nende mõju osaliselt taandub välja. Kasutatud meetodil suhteliste happelisuste leidmisel pole vaja määrata lahuse üldist happelisust (vesinikiooni aktiivsust) ning seega langeb ära veel üks oluline vea allikas (vesinikiooni aktiivsuse määramine mittevesikeskkonnas on väga komplitseeritud). Kasutatavate ainete täpsete kontsentratsioonide teadmine ei ole oluline ja seetõttu langeb välja kontsentratsioonide määramisest tingitud viga. Kuna kasutatud ainete kontsentratsioonid on madalad, väheneb assotsiatsiooniprotsesside tähtsus.

Meetodi puudusteks on mõned solvendile ja uuritavatele ainetele esitatavad nõuded. Uuritavad ained peavad neelama UV-Vis spektri alas ning nende happelise ning aluselise vormi neelduvused peavad olema erinevad. Mõõtmistel saab ainete suhtelise happelisuse, teineteise suhtes mõõdetavate ainete pK_a väärtuste erinevus ei tohi olla väga suur, mitte üle 2 – 2.5 pK_a ühiku. Vee ja teiste lisandite mõju võib olla suur kuna kasutatakse madalaid kontsentratsioone, seetõttu tuleb võtta kasutusele vastavad meetmed. Meetodi puuduseks on suhteliselt suur töömahukus ning see, et eksperimendi läbiviimine on aeganõudev.

Kasutatud “puhas” UV-Vis spektrofotomeetriline meetod on hea näide säästlikust keemiast. Eksperimendi läbiviimiseks vajalikud ainete kogused ja tekkivate jäätmete hulgad on minimaalsed. Põhimõtteliselt on võimalik aine skaalale siduda, kui seda on mõnikümmend nanomooli.

6 Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti aluste ja hapete happelis-aluselisi omadusi atsetonitriili keskkonnas UV-Vis spektrofotomeetrilisel meetodil. Atsetonitriil on heade diferentseerivate omadustega, väga madala happelisuse ja aluselisusega solvent, selle kõrge dielektriline konstant soodustab ioonpaaride dissotsieerumist vabadeks ioonideks.

Töö tulemusena täiendati kooskõlalist ja pidevat aluselisuse skaalat vahemikuni 4 kuni 32 pK_a ühikut. Samuti loodi kooskõlaline ja pidev hapete skaala, mis koos olemasoleva skaalaga katab vahemiku 4 kuni 28 pK_a ühikut. Nüüd on olemas kaks laiaulatuslikku skaalat AN keskkonnas, mis sisaldavad hulga heade omadustega võrdlusaineid hapete ja aluste mõõtmiseks ka edaspidi.

Kasutatud spektrofotomeetrilise tiitrimise meetodil leiti kahe korraga lahuses oleva aine suhtelised happelisused või aluselised (ΔpK_a). Hapete või aluste suhteliste tugevuste määramine antud meetodil vähendab mitmete segavate faktorite ning veaallikate mõju, mistõttu saadakse usaldusväärsemad tulemused. Meetod on hästi rakendatav mitmete tugevate hapete ning aluste perekondade happelis-aluseliste omaduste uurimiseks vedelas faasis.

Mitmete aluste puhul leiti, et nende kirjanduses toodud suhtelised pK_a väärtused on omavahel ja ka käesoleva töö andmetega kooskõlalised, kuid absoluutsed väärtused veidi lahknevad. Kasutades käesolevas töös saadud andmeid, õnnestus läbi viia ulatuslik analüüs ja täpsustada aluste skaala ankurpunkti – püridiini – pK_a väärtust: täpsustatud pK_a väärtus on 12.53. Kasutades seda väärtust uue ankrupunktina, on saavutatud antud töös leitud ja enamuse teiste autorite saadud aluste pK_a väärtuste vahel hea kooskõla.

Täheldati, et *para*-asendatud aniliinide happelis-aluselised omadused *para*-asendatud fosfaseenidega korreleeruvad hästi. Võrreldi aniliinide, püridiinide ja fosfaseenide aluselisusi atsetonitriilis ning vees, tetrahüdrofuraanis ja gaasifaasis. Tulemusena saadi aniliinide, püridiinide ja fosfaseenide aluselisusi diferentseerivate keskkondade pingerida: gaasifaas > tetrahüdrofuraan \approx atsetonitriil > vesi. *Para*-asendatud fosfaseenide korral on AN-i diferentseerivad omadused suuremad kui THF-l. Aniliinide, püridiinide ja fosfaseenide puhul on vesikeskkond sarnase nivelleeriva toimega.

Leiti hapete pK_a väärtuseid diferentseerivate keskkondade pingerida: gaasifaas > heptaan > dimetoksüetaan > atsetonitriil \approx dimetüülsulfoksiid. Diferentseerivad omadused nii hapete kui ka aluste korral kahanevad samas reas, milles solvendi polaarsus tõuseb.

Hapete perekondade pK_a väärtuste tundlikkus asendajate suhtes arüülrühmas AN keskkonnas kahaneb reas: arüülasendatud (arüül)(perfluorofenüül)atsetonitriilid > fenoolid > arüülmaloonnitriilid > etüülarüülsüanoatsetaadid.

Gaasifaasis on happelisuste tundlikkus asendajate suhtes teises järjekorras: arüülasendatud etüülarüülsüanoatsetaadid > arüülmaloonnitriilid > diarüülatsetonitriilid > fenoolid.

7 Summary

In the present work the acid-base properties of bases and acids in the acetonitrile medium were studied with the UV-Vis spectrophotometric method. Acetonitrile was chosen as solvent as it has good differentiating ability of acidities and basicities, very low basicity and acidity, high dielectric constant which favors the dissociation of ion pairs into free ions.

As a result of present work the existing basicity scale was expanded and supplemented, now it covers range from 4 to 32 pK_a units. The pK_a measurements of the acids yield an acidity scale range from 4 to 28 pK_a units. There is now two self-consistent and continuous scales in AN with good reference compounds for measuring acids and bases hereafter.

In the spectrophotometric titration method used, the relative acidities or basicities (ΔpK_a values) of two compounds present in the same solution were measured. The determination of relative strengths of bases reduces the influence of many disturbing factors and sources of errors and thus reliable results are obtained. The method is well applicable for studying the acid-base properties of several families of strong acids and bases in liquid media.

The consistency of relative pK_a values but not absolute pK_a values of several bases given in literature was observed. On the basis of this analysis the pK_a value of anchor compound of the basicity scale, pyridine was shifted: elaborated pK_a value is 12.53 units. This way very good agreement between our relative data and the absolute pK_a values from several authors was obtained.

The similar dependence of the acid-base behavior of *para*-substituted anilines and phosphazenes was observed. Also were compared the basicities of anilines, pyridines and phosphazenes in acetonitrile with those in water, tetrahydrofuran and gas-phase. The following sequence to differentiate the basicities of anilines, pyridines and phosphazenes was observed: gas-phase > tetrahydrofuran \approx acetonitrile > water. For *para*-substituted phosphazenes, AN is more differentiate solvent than THF. For anilines, pyridines and phosphazenes water appears to have similar leveling properties.

The ability of different media to differentiate the acidities of studied acids is in the following sequence: gas-phase > heptane > 1,2-dimethoxyethane > acetonitrile \approx dimethyl sulfoxide.

The differentiating properties of media decrease as the polarity of media increase for both in the case of bases and acids.

The sequence of the aryl substituent effect of pK_a values for different families of acids in AN is in the following sequence: (aryl)(perfluorophenyl)acetonitriles > phenols > arylmalononitriles > ethyl aryl cyanoacetates.

This sequence differs from sensitivities in gas-phase: ethyl aryl cyanoacetates > arylmalononitriles > diarylacetonitriles > phenols.

8 Kasutatud kirjandus

1. *Tables of Rate and Equilibrium Constants of Heterolytic Organic Reactions*; Palm, V. Ed.; VINITI: Moscow-Tartu, 1975-1985.
2. Izutsu, K. *Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents*. IUPAC Chemical Data Series No. 35, Blackwell Scientific, Oxford, 1990.
3. Perrin, D. D. *Dissotiation Constants of organic Bases in Aqueous Solution*. Butterworths, London, 1965.
4. Kortüm, G.; Vogel, W.; Andrussov, K. *Dissotziationskonstanten Organischen Säuren in wasseriger Lösung*. London, Butterworths, 1961.
5. Bordwell, F.G. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456-463 ja viited seal.
6. Olah, G. A.; Prakash, S.H.; Sommer, J. *Superacids*. Wiley: New York, 1985 ja viited seal.
7. Stang, P. J.; White, M. R. *Aldrichimica Acta.* **1983**, *16*, 15-22.
8. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Ed.-in-Chief. Paquette, L. A., J. Wiley & Sons. Chichester, 1995.
9. Oediger, H.; Möller, F.; Eiter, K. *Synthesis.* **1972**, 591-598.
10. Schwesinger, R.; Schlemper, H.; Hasenfratz, C.; Willaredt, J.; Dambacher, T.; Breuer, T.; Ottaway, C.; Fletschinger, M.; Boele, J.; Fritz, H.; Putzas, D.; Rotter, H. W.; Bordwell, F. G.; Satish, A. V.; Ji G.-Z.; Peters, E.-M.; Peters, K.; von Schnering, H. G.; Walz, L. *Liebigs Ann.* **1996**, 1055 ja viited seal.
11. Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559-614 ja viited seal.
12. Koppel, I. A.; Taft, R. W.; Anvia, F.; Zhu, S.-Z.; Hu, L.-Q.; Sung, K.-S.; DesMarteau, D. D.; Yagupolskii, L. M.; Yagupolskii, Y. L.; Ignat'ev, N. V.; Kondratenko, N. V.; Volkonskii, A. Y.; Vlasov, V. M.; Notario, R.; Maria, P.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3047-3057 ja viited seal.
13. Burk, P.; Koppel, I. A.; Koppel, I.; Yagupolskii, L. M.; Taft, R.W. *J.Comp.Chem.* **1996**, *17*, 30-41.
14. Koppel, I. A.; Burk, P.; Koppel, I.; Leito, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5594-5600.

15. Koppel, I. A.; Schwesinger, R.; Breuer, T.; Burk, P.; Herodes, K.; Koppel, I.; Leito, I.; Mishima, M. *J. Phys. Chem. A*. **2001**, *105*, 9575-9586.
16. Koppel, I.A.; Burk, P.; Koppel, I.; Leito, I.; Sonoda, T.; Mishima, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5114-5124.
17. Webster, O. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3046-3050.
18. Boyd, R. H. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 737-744.
19. Middleton, W. J.; Little, E. L.; Coffman, D. D.; Engelhardt, V. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2795-2806.
20. Kuhn, R.; Rewicki, D. *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *706*, 250-261 ja viited seal.
21. Yagupolskii L. M.; Kondratenko, N. V.; Iksanova, S. V. *Zh. Org. Khim.* **1995**, *31*, 747-752.
22. Stevens Miller, A. E.; Kawamura, A. R.; Miller, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 457-458.
23. Llamas-Saiz, A. L.; Foces-Foces, C.; Elguero, J. *J. Mol. Struct.*, **1994**, *328*, 297-323 ja viited seal.
24. Brzezinski, B.; Schroeder, G.; Grech, E.; Malarski, Z.; Sobczyk, L. *J. Mol. Structure.* **1992**, *274*, 75-82.
25. Koppel, I. A.; Koppel, J. B.; Pihl, V. O. *Org. React.* **1987**, *24*, 387-398.
26. Raab, V.; Kipke, J.; Gschwind, R. M.; Sundermeyer, J. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 7, 1682-1693.
27. Kovačević, B.; Maksić Z. B. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1694-1702.
28. Leffek, K.; Przuschynski, P.; Thanapaalasingham, K. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 590-595.
29. Raczynska, E. D.; Maria P-C.; Gal, J-F.; Decouzun, M. *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 725-733 ja viited seal.
30. Kovačević, B.; Maksić Z. B. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1523-1526.
31. *The Chemistry of Amidines and Imidates, Vol 2*, Ed.-d Patai, S., Rappoport, Z., Wiley & Sons, 1991.
32. Galezowski, W.; Jarczewski, A.; Stanczyk, M.; Brzezinski, B.; Bartl F.; Zundel, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93 (15)*, 2515-2518.

33. Raczynska, E. D.; Decouzun, M.; Gal, J-F.; Maria P-C.; Wozniak, K.; Kurg, R.; Carins, S. N. *Trends in Organic Chemistry*. **1998**, 7, 95-103 ja viited seal.
34. Schwesinger, R.; Willaredt, J.; Schlemper, H.; Keller, M.; Schmitt, D.; Fritz, H. *Chem. Ber.* **1994**, 2435-2454 ja viited seal.
35. Kaljurand, I.; Rodima, T.; Leito, I.; Koppel, I. A.; Schwesinger, R. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6202-6208.
36. Kovačević, B.; Barić, D.; Maksić Z. B. *New J. Chem.* **2004**. 28, 284-288.
37. Johnson, A. W. (with special contributions by Kaska, W. C.; Starzewski, K. A. O.; Dixon D. A.) *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley: New York, 1993.
38. Goumri-Magnet, S.; Guerret, O.; Gornitzka, H.; Cazaux, J. B.; Bigg, D.; Palacios, F.; Bertrand, G. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3741-3744 ja viited seal.
39. Abdur-Rashid, K.; Fong, T. P.; Grevaes, B.; Gusev, D.G.; Hinman, J. G.; Landau, S. E.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9155-9171.
40. Koppel, I. A.; Burk, P.; Koppel, I.; Leito, I.; Sonoda, T.; Mishima, M. *J. Chem. Am. Soc.* **2000**, 122, 5114-5124.
41. Maksić, Z. B.; Kovačević, B. *J. Phys. Chem. A.* **1998**, 102, 7324-7328.
42. Radom, L.; Rasmussen, D. R. *Pure Appl. Chem.*, **1998**, 70 (10), 1977-1984 ning viited seal.
43. Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd ed.; VCH: Weinheim, 1988.
44. Coetzee, J. F. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1967**, 4, 45-92 ja viited seal.
45. Bartmess, J. E. *Negative Ion Energetics Data*; Mallard, W. G.; Linstrom, P. J., Eds.; NIST Standard reference Database Number 69, August 1997, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
46. Hunter, E. P. L.; Lias, S. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1998**, 27, 3, 413-656.
47. Kolthoff, I. M.; Chantooni, M. K. Jr. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 2270-2272.
48. Bernasconi, C. M.; Leyes, A. E.; Ragains, M. L.; Shi, Y.; Wang, H.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8632 – 8639.
49. Schwesinger, R.; Schlemper, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1167-1169.

50. Antipin, I. S.; Gareyev, R. F.; Vedernikov, A. N.; Kononov, A. I. *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 181-191 ja viited seal.
51. Streitwieser, A. Jr.; Ciula, J. C.; Krom, J. A.; Thiele, G. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1074-1076.
52. Kaufman, M. J.; Gronert, S.; Streitwieser, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2829-2835 ja viited seal.
53. Rodima, T.; Kaljurand, I.; Pihl, A.; Mäemets, V.; Leito, I.; Koppel, I. A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1873-1881.
54. Rõõm, E.-I.; Kaljurand, I.; Leito, I.; Rodima, T.; Kollpel, I. A.; Vlasov, V. M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7795-7799.
55. Leito, I.; Rodima, T.; Koppel, I. A.; Schwesinger, R.; Vlasov, V. M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8479-8483.
56. Petrov, E. S.; Tsvetkov, E. N.; Mesyants, S. P.; Shatenshtein, A. I.; Kabachnik, M. I. *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1976**, (4), 782-787.
57. Contant, J. B.; Wheland, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1212-1221.
58. Kisanga, P. B.; Verkade, J. G. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5431-5432.
59. Almerindo, G. I.; Tondo, T. W.; Pliego Jr., J. R. *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 166-171.
60. Vlasov, V. M.; Petrov, E. S.; Zakharova, O.V.; Shatenshtein, A. I.; Yakobson, G. G. *Zh. Org. Khim.* **1979**, *15*, 138-146.
61. Vlasov, V. M.; Yakobson, G. G. *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17*, 242-250.
62. Lebedeva, T. I., Petrov, E. S., Shatenshtein, A. I. *Zh. Org. Khim.* **1977**, *8*, 905-909.
63. Albert, A.; Serjeant, E. *Konstanty ionizatsii kislot i osnovanii*, Himia, Moskva, 1964.
64. Cookson, R. F. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 5-28.
65. Rodima, T.; Mäemets, V.; Koppel, I. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **2000**, 2637-2466.
66. Muney, W. S.; Coetzee, J. F. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 89-96.
67. Gluck, S. J.; Cleveland, J. A. *J. Chromatogr. A.* **1994**, *680*, 43-48.
68. Matoga, M.; Laborde-Kummer, E.; Langlois, M. H.; Dallet, P.; Bosc, J. J.; Jarry, C.; Dubost, J. P. *J. Chromatogr. A.* **2003**, *984*, 253-260 ja viited seal.

69. Ando, H. Y.; Heimbach, T. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1996**, *16*, 31-37 ja viited seal.
70. Coetzee, J. F.; Cunningham, G. P.; McGuire, D. K.; Padmanabhan, G. R. *Anal. Chem.* **1962**, *34*, 1139-1143.
71. Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakamo, T. K. *Organic Solvents*, J. Wiley & Sons: New York, 1986, 1048-1054.
72. Leito, I.; Kaljurand, I.; Koppel, I. A.; Yagupolskii, L. M.; Vlasov, V. M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7868-7874.
73. Kaljurand, I.; Rodima, T.; Pihl, A.; Mäemets, V.; Leito, I.; Koppel, I. A.; Mishima, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9988-9993.
74. Inamo, M.; Kohagura, T.; Kaljurand, I.; Leito, I. *Inorg. Chim. Acta.* **2002**, *340*, 87-96.
75. Haldna, Ü.; Laaneste, H. *Org. React.* **1996**, *3(1)*, 143-157.
76. Vlasov, V. M.; Zakharova, O. V.; Yakobson, G. G. *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1975**, 80-94.
77. Vlasov, V. M.; Os'kina, I. A.; Starichenko, V. F. *Zh. Org. Khim.* **1997**, *33(5)*, 660-664
78. Vlasov, V. M.; Yakobson, G. G. *Zh. Org. Khim.* **1973**, *9*, 1024-1031.
79. (a) Vlasov, V. M.; Terekhova, M. I.; Petrov, E. S.; Shatenshtein, A. I. *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17(10)*, 2025-2031. (b) Vlasov, V. M.; Yakobson, G. G. *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17(10)*, 2192-2201.
80. Vlasov, V.M.; Zakharova, O. V.; Yakobson, G. G. *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1977**, 127-136.
81. Oskina, I. A.; Vlasov, V. M. *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSr, Ser. Khim.* **1984**, *4*, 102-113.
82. Vlasov, V. M.; Yakobson, G. G. *Zh. Org. Khim.* **1976**, *11*, 2418-2426.
83. Vlasov, V. M.; Yakobson, G. G.; Petrov, E. S.; Shatenshtein, A. I. *J. Fluorine Chem.* **1977**, *9(4)*, 321-325.
84. Vlasov, V. M.; Shermet, O. P. *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1982**, 114-120.
85. McLoughlin, V. C. R.; Thrower, J. *Chem. Ind.* **1964**, *36*, 1557.
86. Vlasov, V. M.; Yakobson, G. G. *Usp. Khim.* **1974**, *43*, 1642-1668

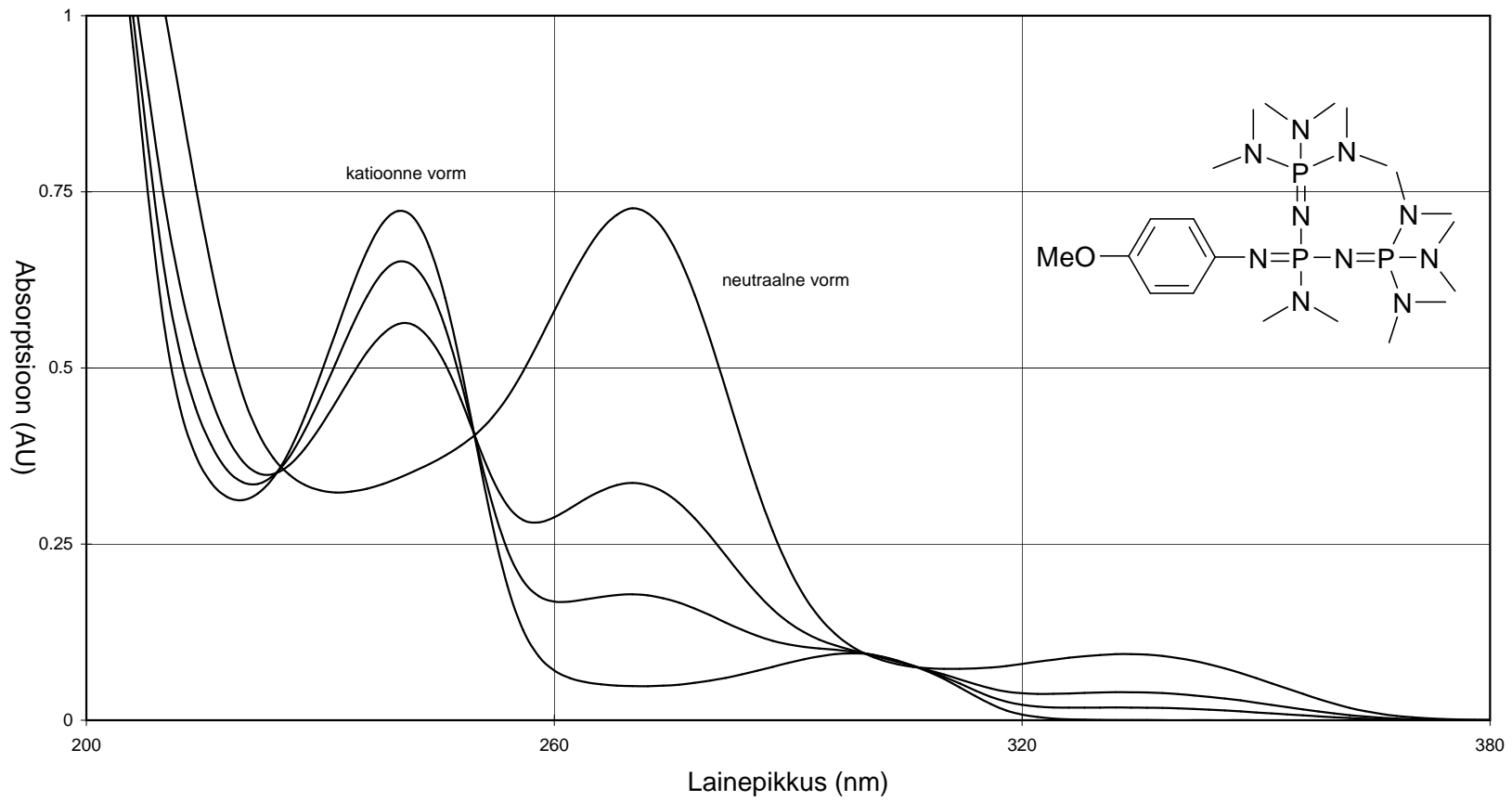
87. Troughton, E. B.; Molter, K. E.; Arnett, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6726-6735.
88. Gandelsman, L. Z.; Trushanina, L. I. *Ukr. Khim. Zh.* **1990**, *56*, 1118.
89. Coetzee, J. F.; Padmanabhan, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5005-5010.
90. Kolthoff, I. M.; Chantooni, M. K. Jr.; Bhowmik, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5430-5439.
91. Kolthoff, I. M.; Chantooni, M. K. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4428-4436.
92. Kolthoff, I. M.; Chantooni, M. K., Jr.; Bhowmik, S. *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1627-1633.
93. Kolthoff, I. M.; Chantooni, M. K., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3320-3326.
94. Kolthoff, I. M.; Bruckenstein, S.; Chantooni, M. K., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3927-3935.
95. Kolthoff, I. M.; Chantooni, M. K., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4768-4769.
96. Augustin-Nowacka, D.; Chmurzynski, L. *Anal. Chim. Acta.* **1999**, *381*, 215-220.
97. Pawlak, Z.; Zundel, G.; Fritsch, J.; Wawrzynów, A.; Kuna, S.; Tusk, M. *Electrochimica Acta.* **1984**, *29*, 391-395.
98. Pawlak, Z.; Urbanczyk, G. *J. Mol. Struct.* **1988**, *177*, 401-406.
99. Bren', V. A.; Maloesheva, E. N.; Minkin, V. I. *Org. React.* **1967**, *4*, 534-555.
100. Pozharskii, A. F.; Chikina, N.L.; Vistorobskii, N. V.; Ozeryanskii, V.A. *Russ. J. Org. Chem.*, **1997**, *33*, 1810-1813.
101. Zvezdina, E. A.; Zdanova, M. P.; Bren', V. A.; Dorofeenko, G. N. *Zh. Geterotsykl. Soedinei* **1974**, *11*, 1461-1467.
102. Zdanov, J. A.; Bren', V. A.; Alekseeva, V. G.; Alekseev, J. E.; Fomina, V. N. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1974**, *219*, 108-110.
103. Przuszynski, P. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 626-629.
104. Searles, S.; Tamres, M.; Block, F.; Quarterman, L.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4917-4920.
105. Kolthoff, I. M.; Chantooni Jr, M. K.; Bhowmik, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 23-28.
106. Cook, A. G.; Mason, G. W. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, *28*, 2579-2588.

107. Kurasov, L.A.; Pozharskii, A. F.; Kuzmenko, V.V. *Zh. Org. Khim.* **1983**, *19*, 859-864.
108. Hibbert, F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1974**, 1862-1866.
109. Pawlak, Z. *J. Chem. Thermodyn.* **1987**, *19*, 443-447.
110. Benoit, R. L.; MacKinnon, M. J.; Bergeron, L.; *Can. J. Chem.*, **1981**, *59*, 1501-1504.
111. Fickling, M. M.; Fischer, A.; Mann, B. R.; Packer, J.; Vaughan, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4226-4230.
112. Galezowski, W.; Stanczyk, M.; Jarczewski, A. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 285-288.
113. Pytela, O.; Otypeka, M.; Kulhanek, J.; Otypekova, E.; Nevecna, T. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 11489-11496.
114. Bryson, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4862-4871.
115. Sheppard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *84*, 1314-1318.
116. Wolford, R. K. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3392-3398.
117. Greenbaum, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3221-3224.
118. Paul M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 3236-3239.
119. Pytela, O.; Kulhanek, J.; Jiraskova, E.; Nevecna, T. *Collect. Czech. Chem. C.* **2001** *66 (11)*: 1638-1658.
120. Kolthoff, I. M.; Ikeda, S. *J. Phys. Chem.* **1961**, *83*, 1020-1026.
121. Fouss, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5059-5061.
122. Koppel, I. A.; Koppel, J.; Maria, P.-C.; Gal, J.-F.; Notario, R.; Vlasov, V. M.; Taft, R. W. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* **1998**, *175*, 61-69.
123. Taft, R. W. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1983**, *14*, 247-350.
124. (a) Lee, S.-W.; Cox, H.; Goddard, W. A.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9201-9205., (b) Summerhays, K. D.; Pollack, S. K.; Taft, R. W.; Hehre, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4585-4587. (c) Lau, Y. K.; Nishizawa, A. T.; Brown, R. S.; Kebarle, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6291-9295.

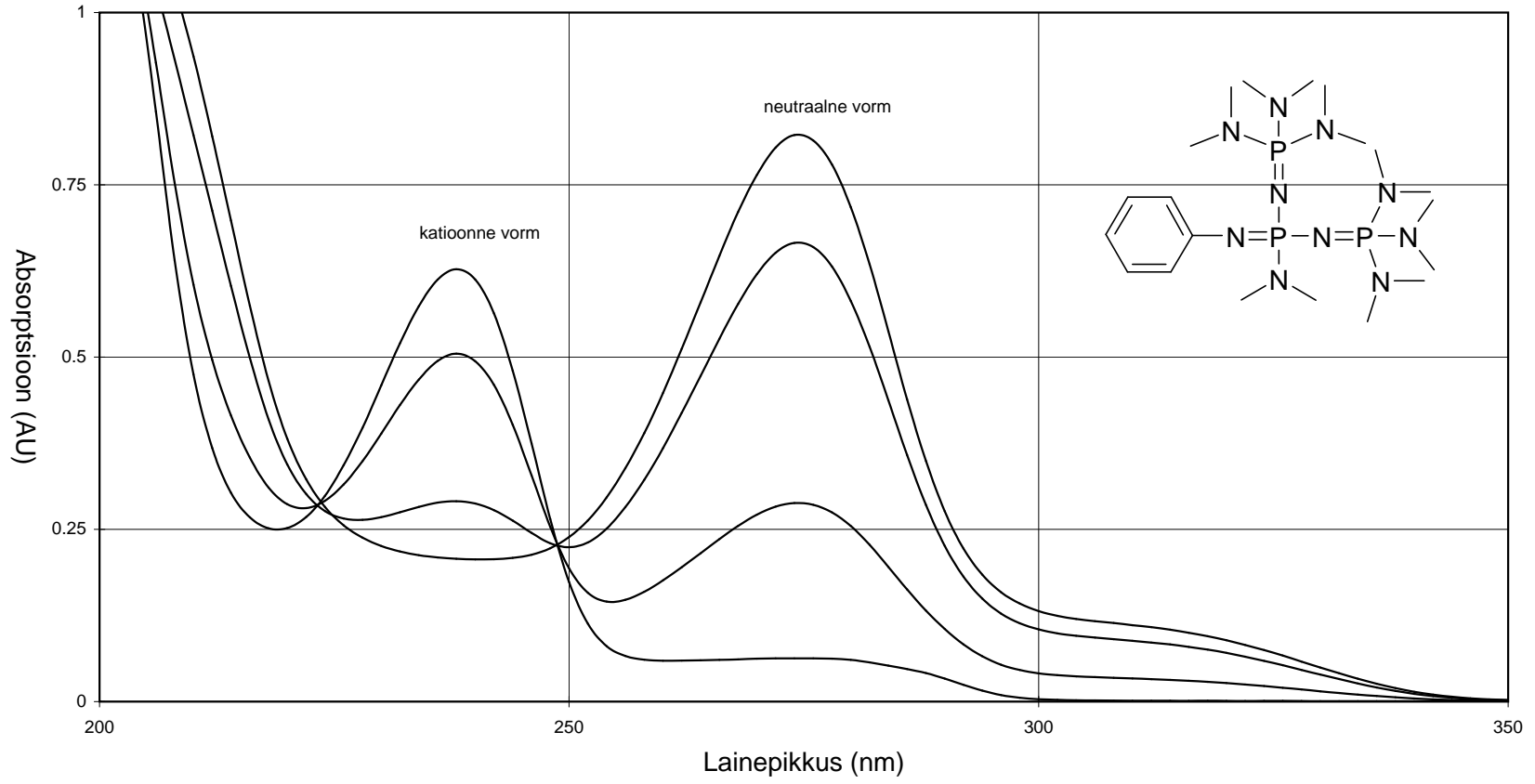
125. Russo, N.; Toscano, M.; Grand, A. Mineva, T. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4017-4021. (b) Maria, P.-C.; Leito, I.; Gal, J.-F.; Exner, O.; Decouzon, M. *Bull. Soc. Chim. France* **1995**, *132*, 394-401.
126. (a) Pollack, S. K.; Devlin, J. L.; Summerhays, K. D.; Taft, R. W.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4583-4584. (b) Bagno, A. Terrier, F. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6537-6542.
127. Chartooni, M. K.; Kolthoff, I. M. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1306-1310.
128. Jasinski, T.; El-Harakany, A. A.; Halaka, F. G.; Sadek, H. *Croat. Chem. Acta* **1987**, *51*, 1-10.
129. Fujinaga, T; Sakamoto, I. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *85*, 185-201.
130. Koppel, I. A.; Koppel, J.; Pihl, V.; Leito, I.; Mishima, M.; Vlasov, V. M.; Yagupolskii, L. M.; Taft, R. W. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **2000**, 1125-1133.
131. Kebarle, P.; McMahon, T.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2222-2230.

9 Lisad

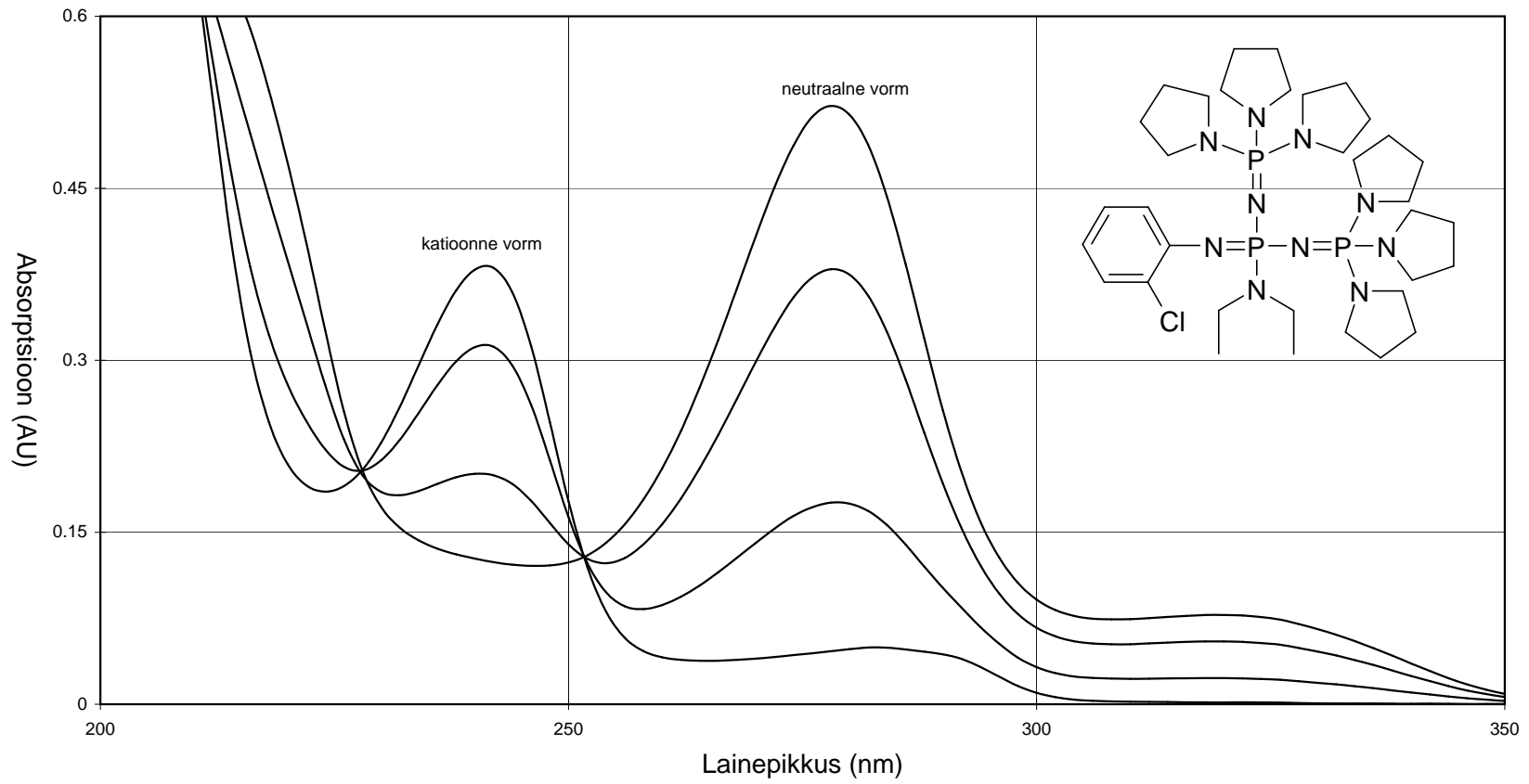
Lisa A1



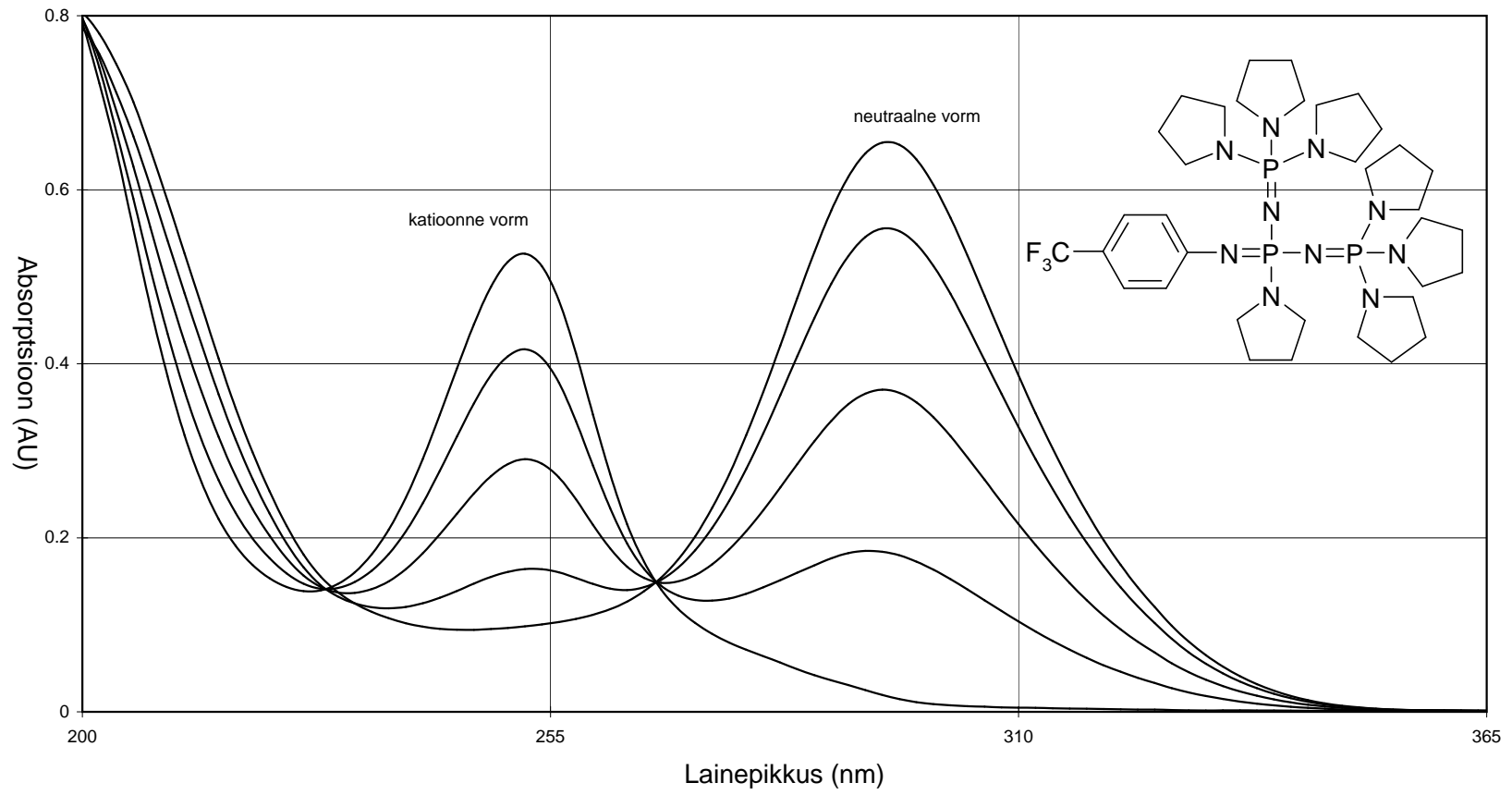
Lisa A2



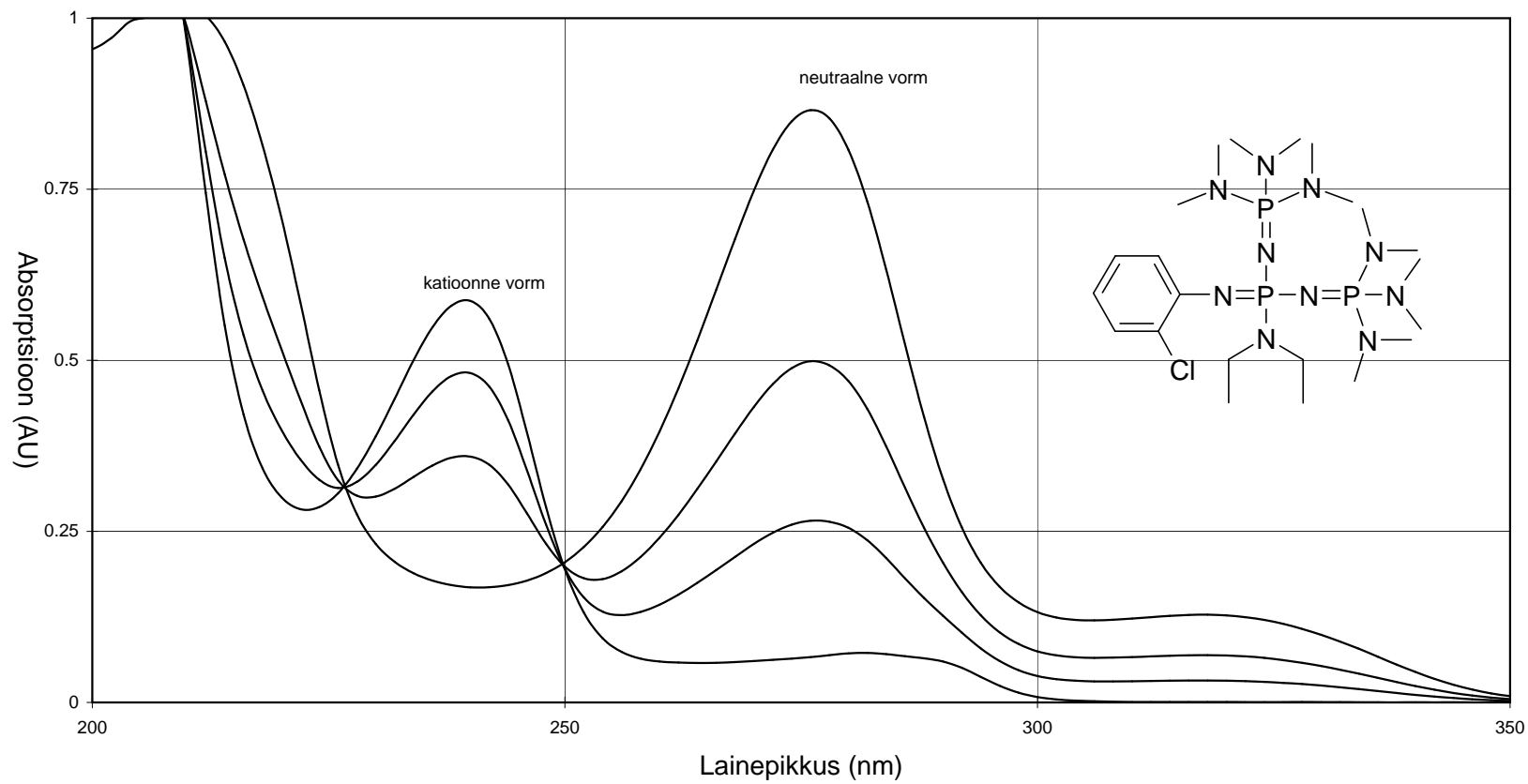
Lisa A3



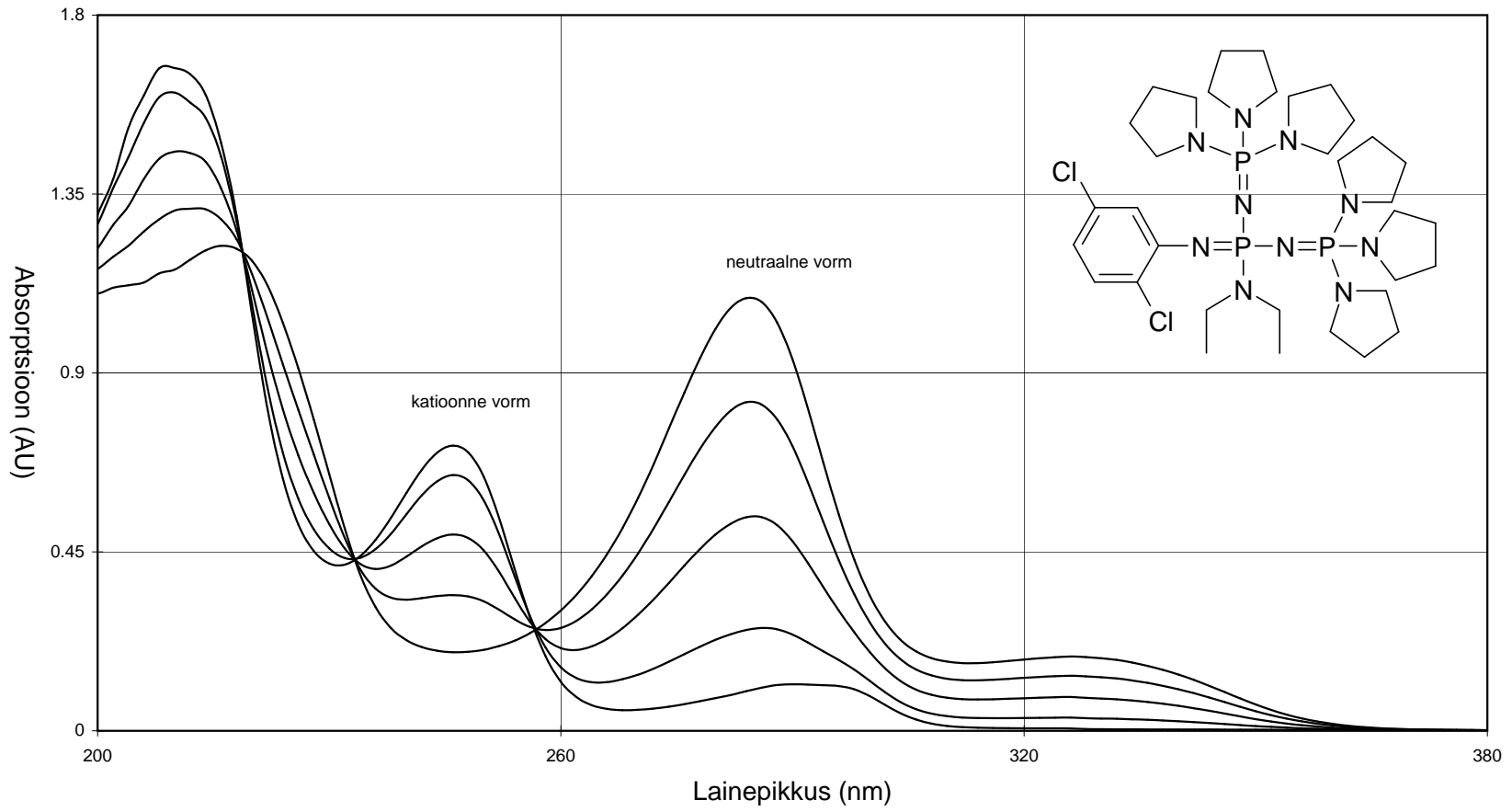
Lisa A4



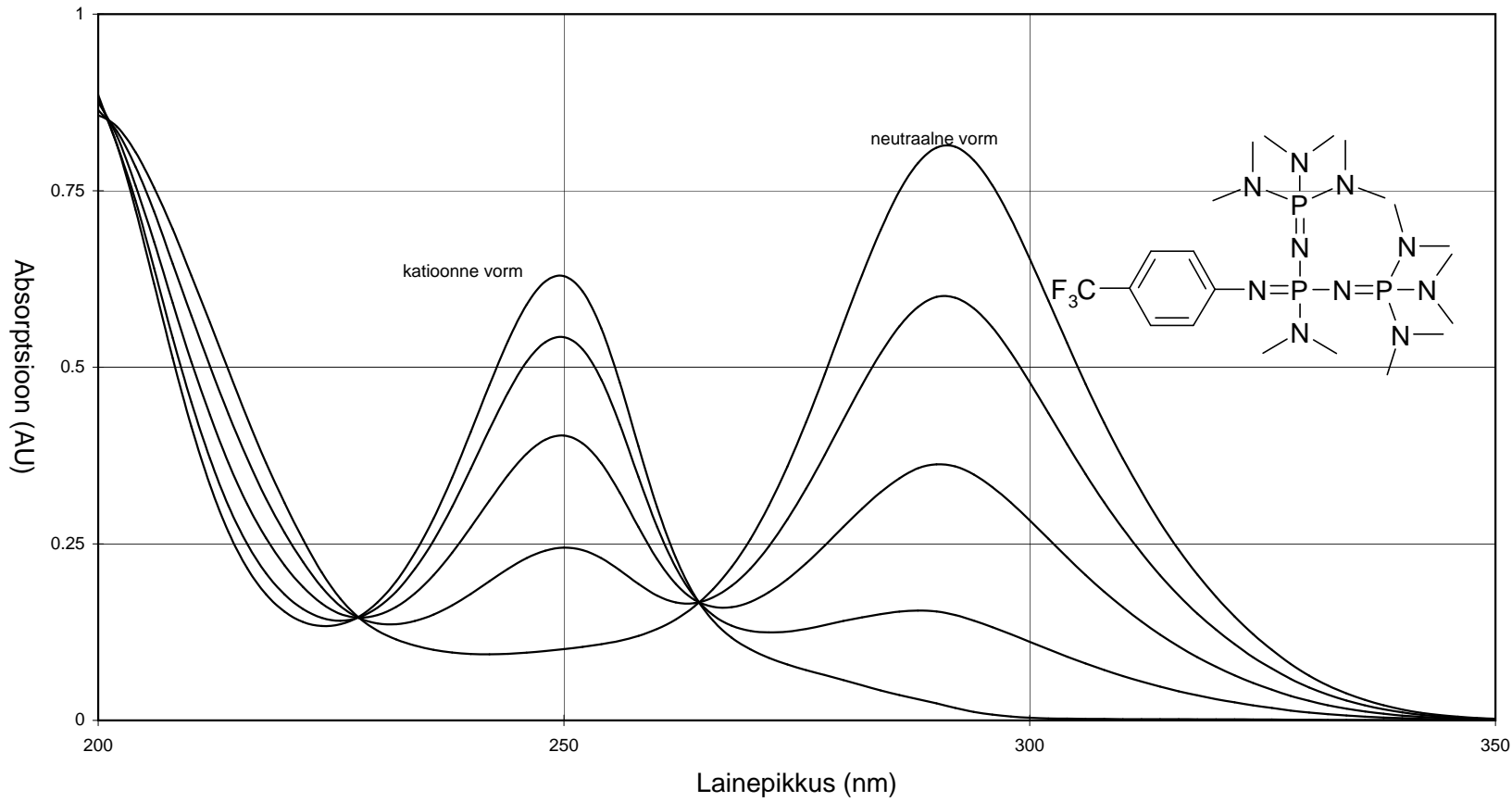
Lisa A5



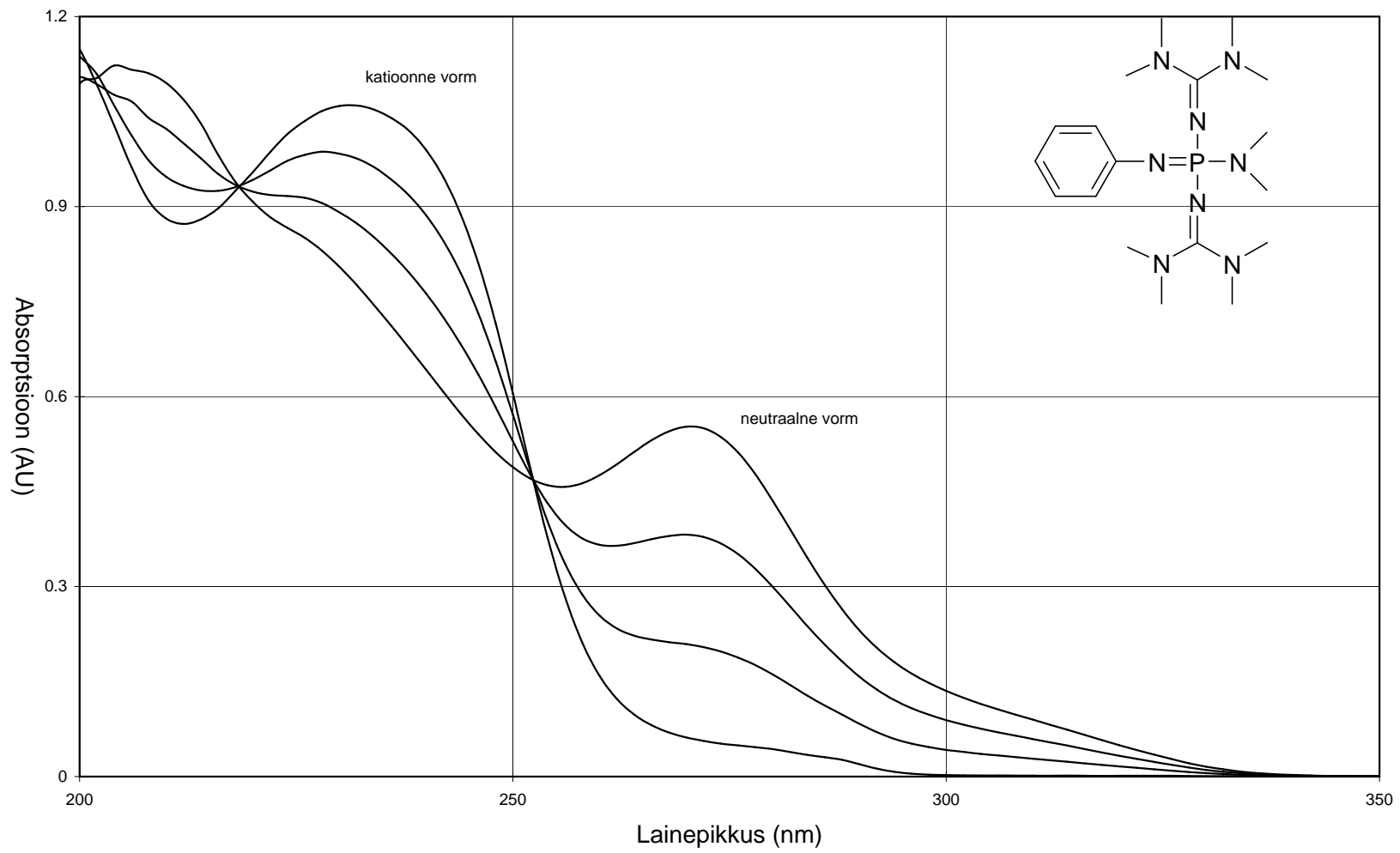
Lisa A6



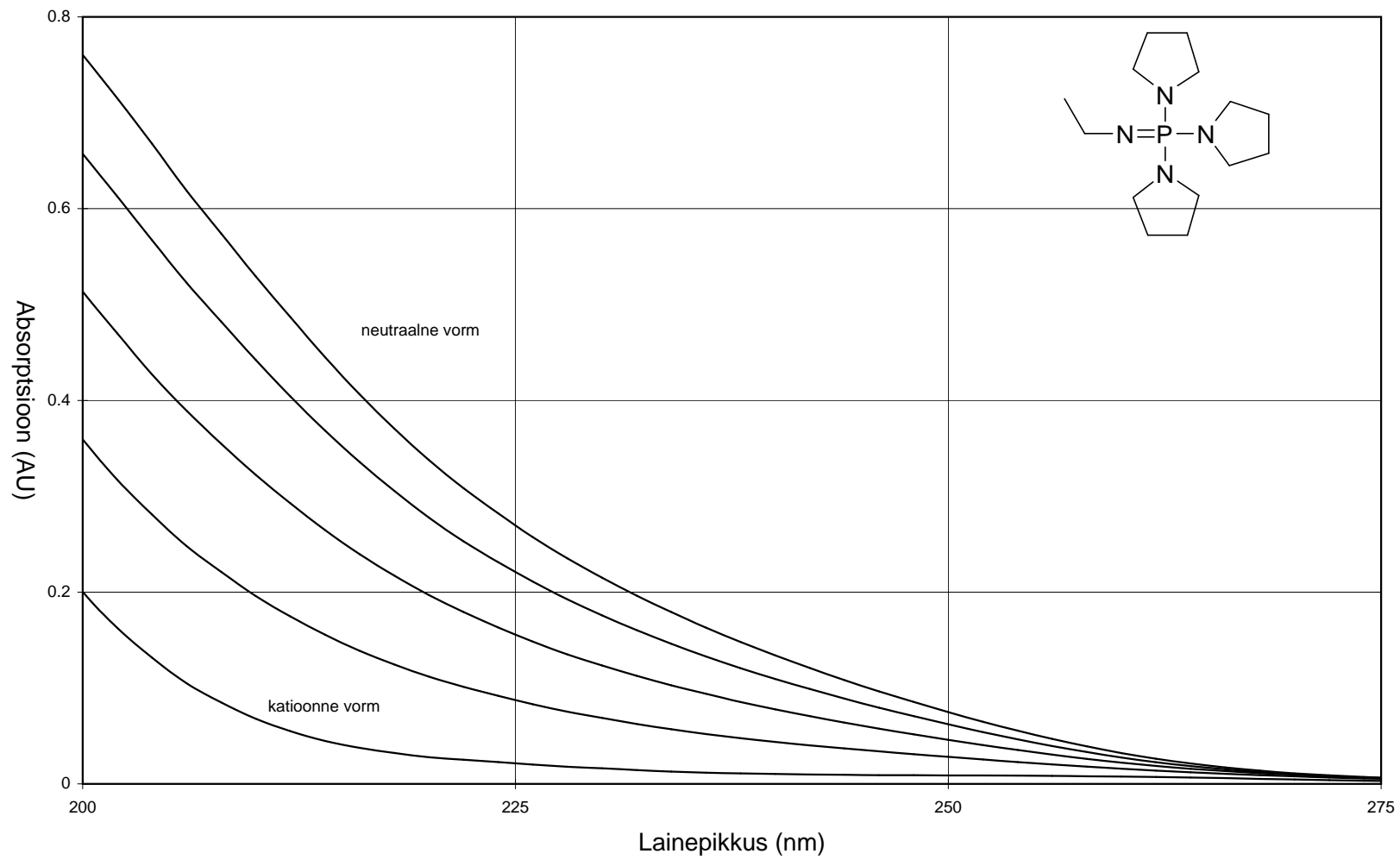
Lisa A7



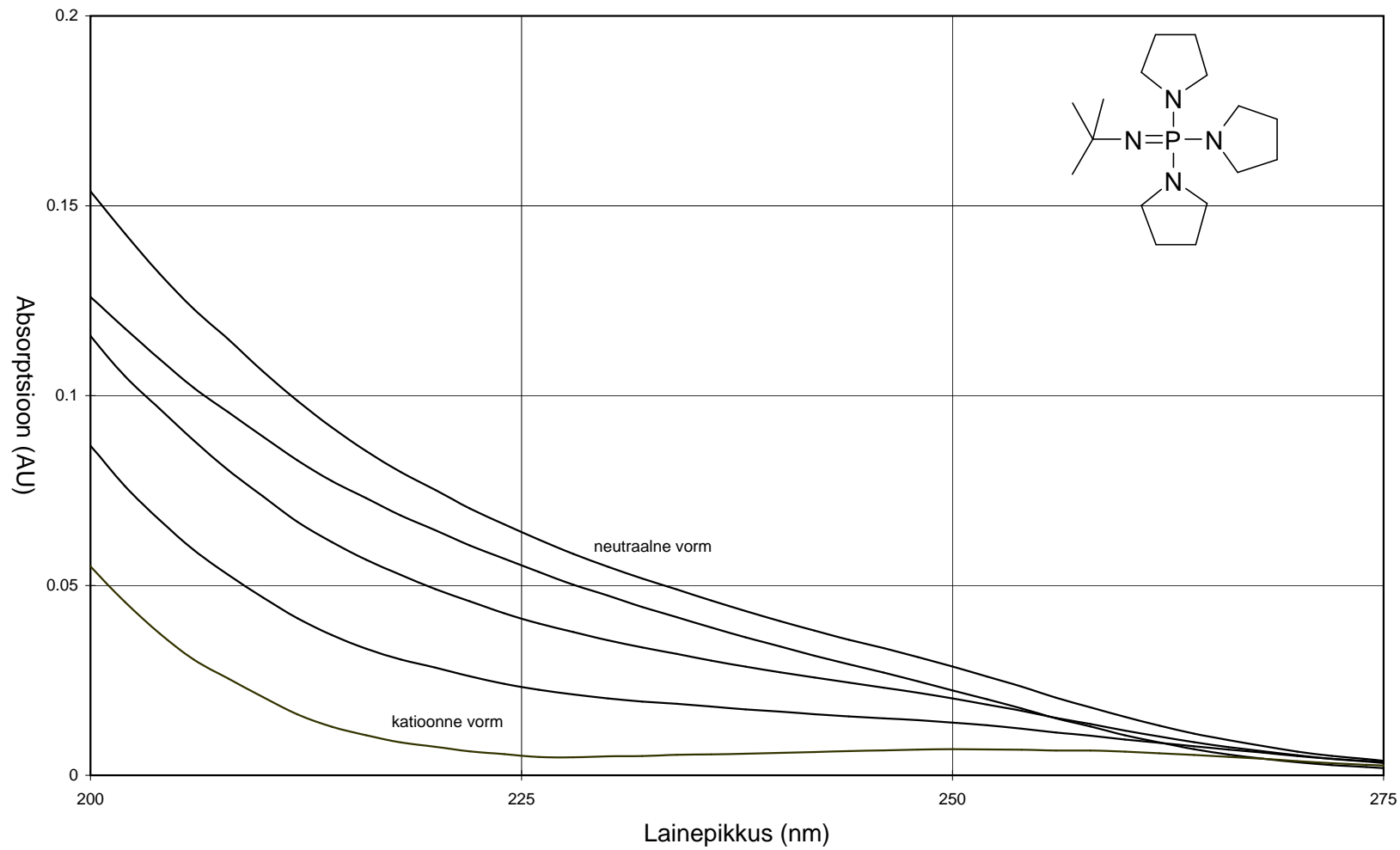
Lisa A8



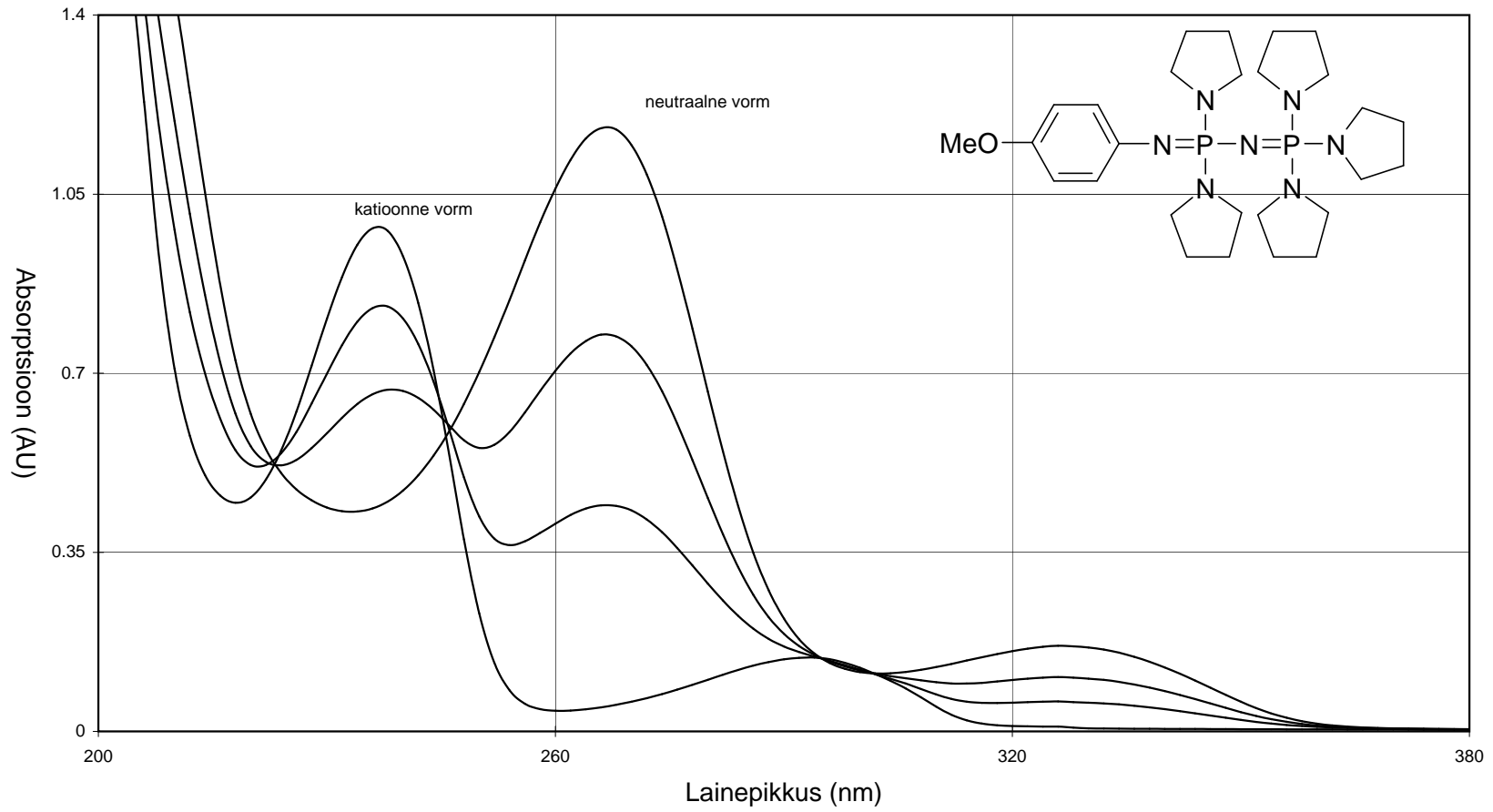
Lisa A9



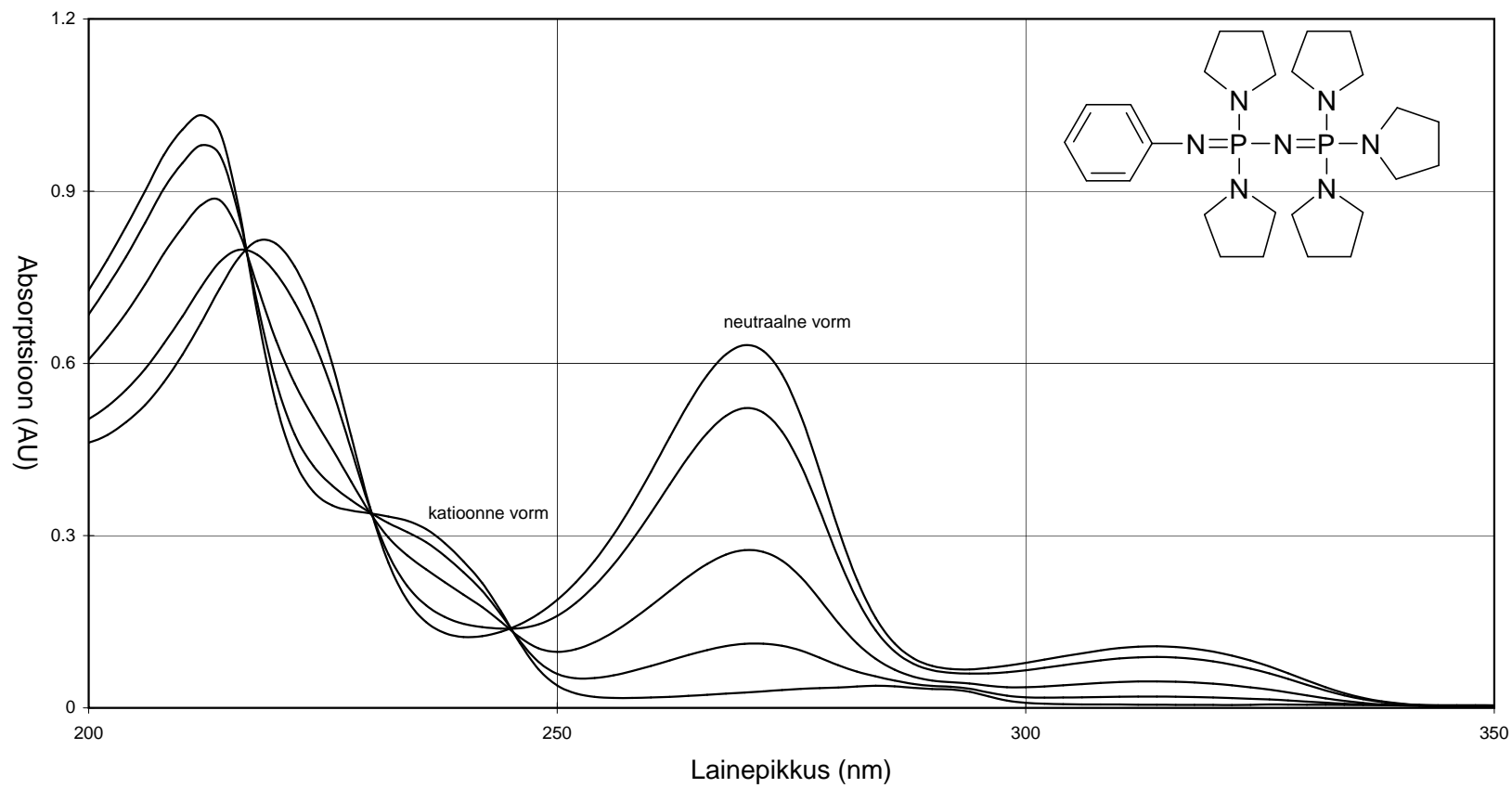
Lisa A10



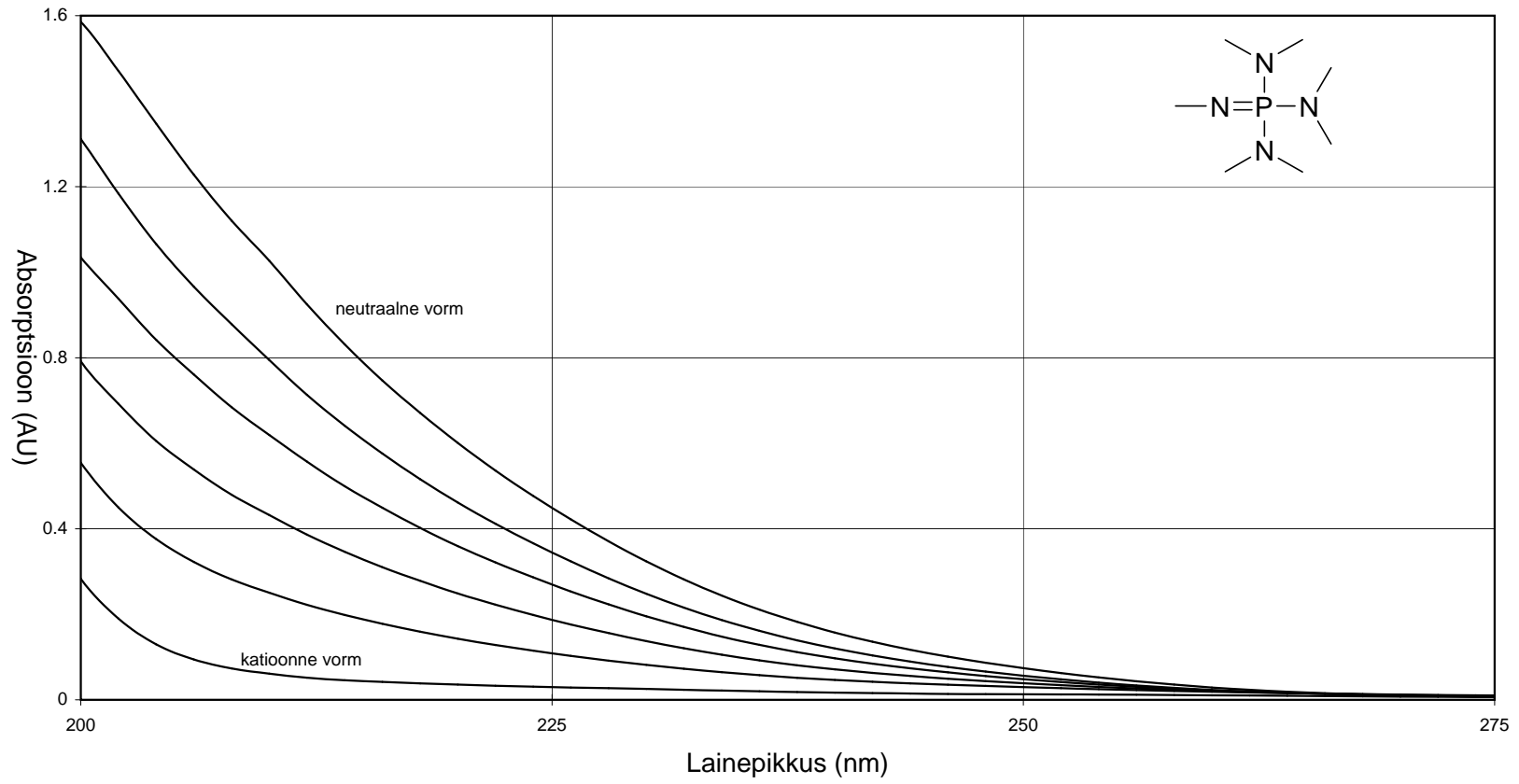
Lisa A11



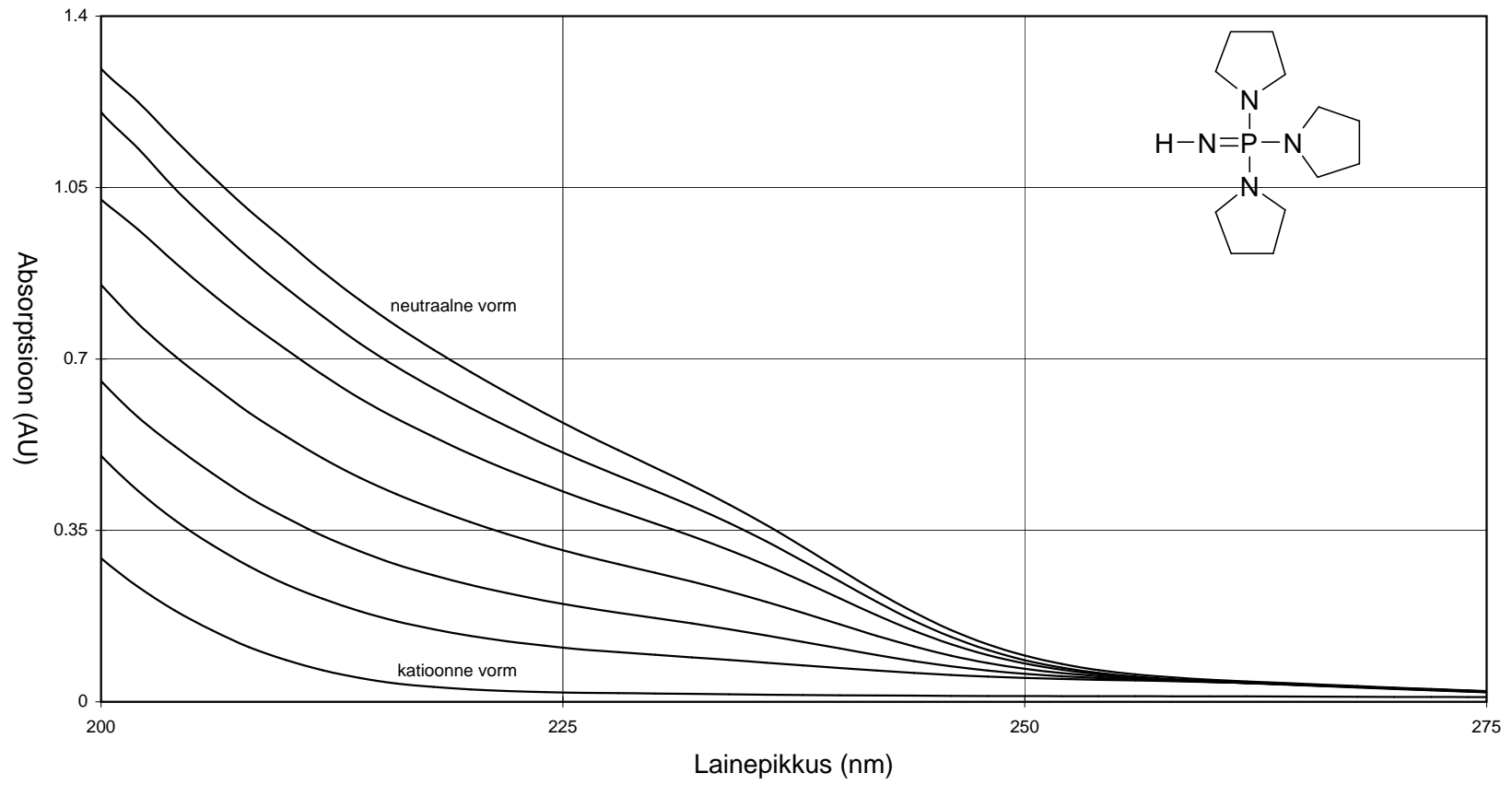
Lisa A12



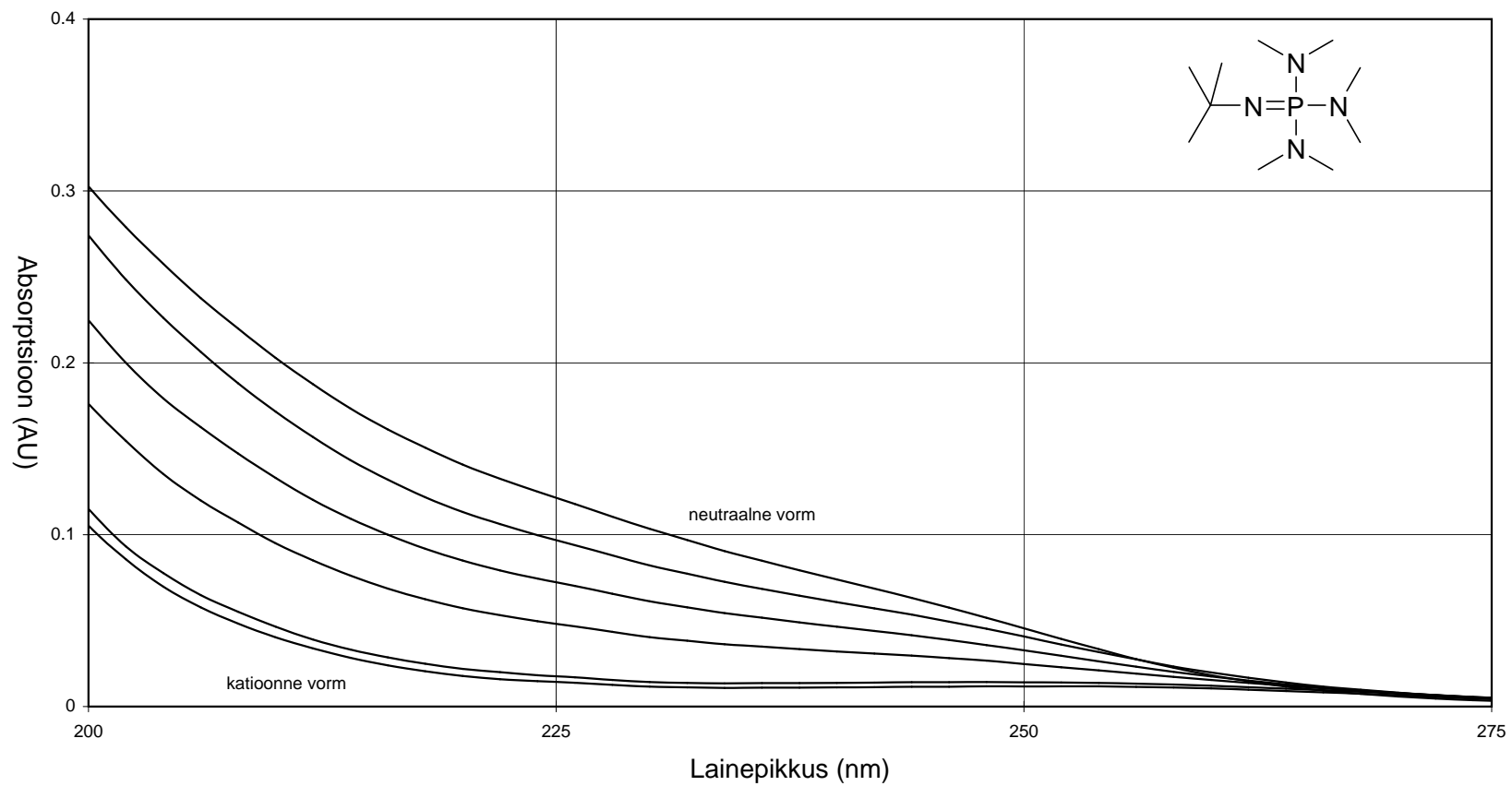
Lisa A13



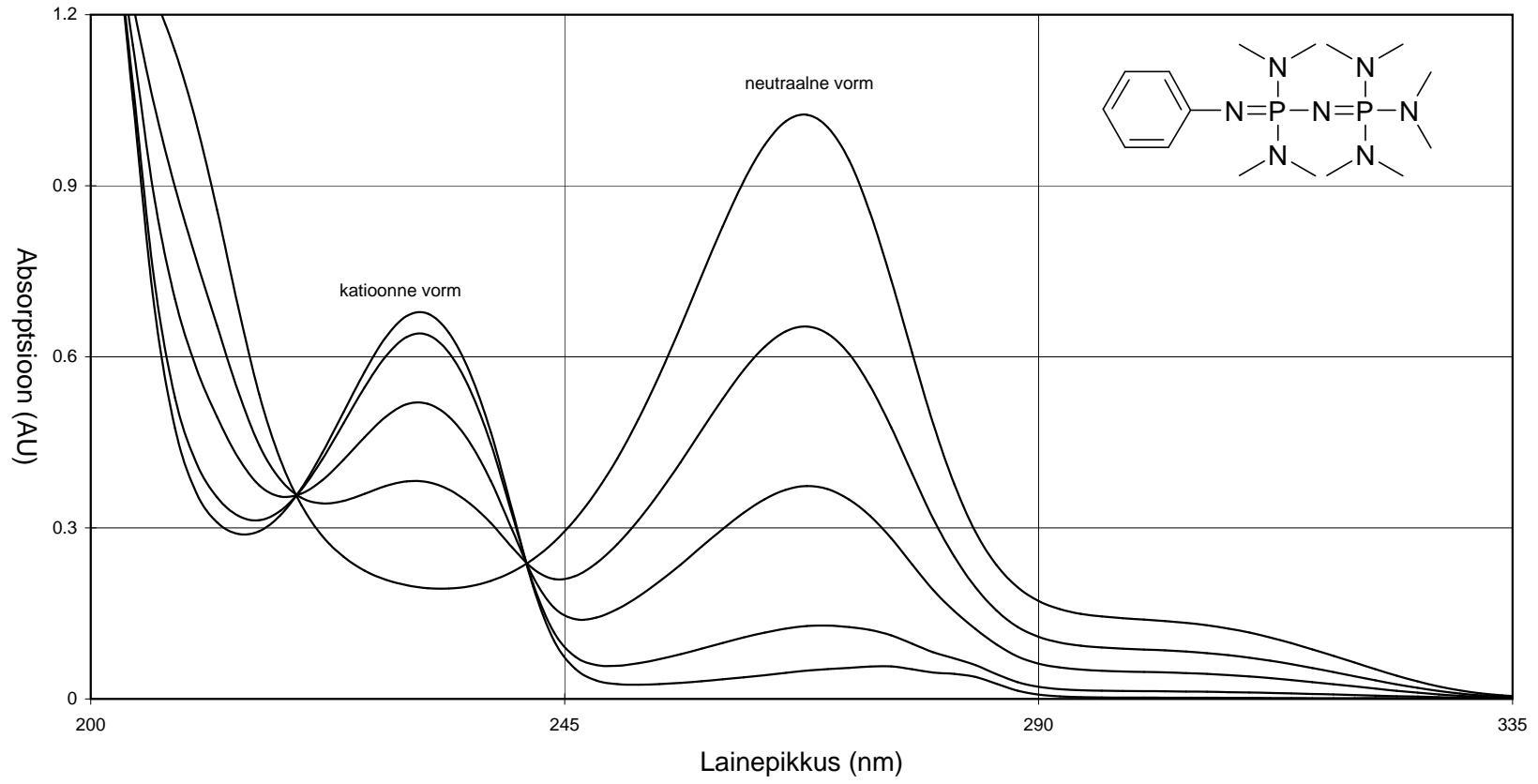
Lisa A14



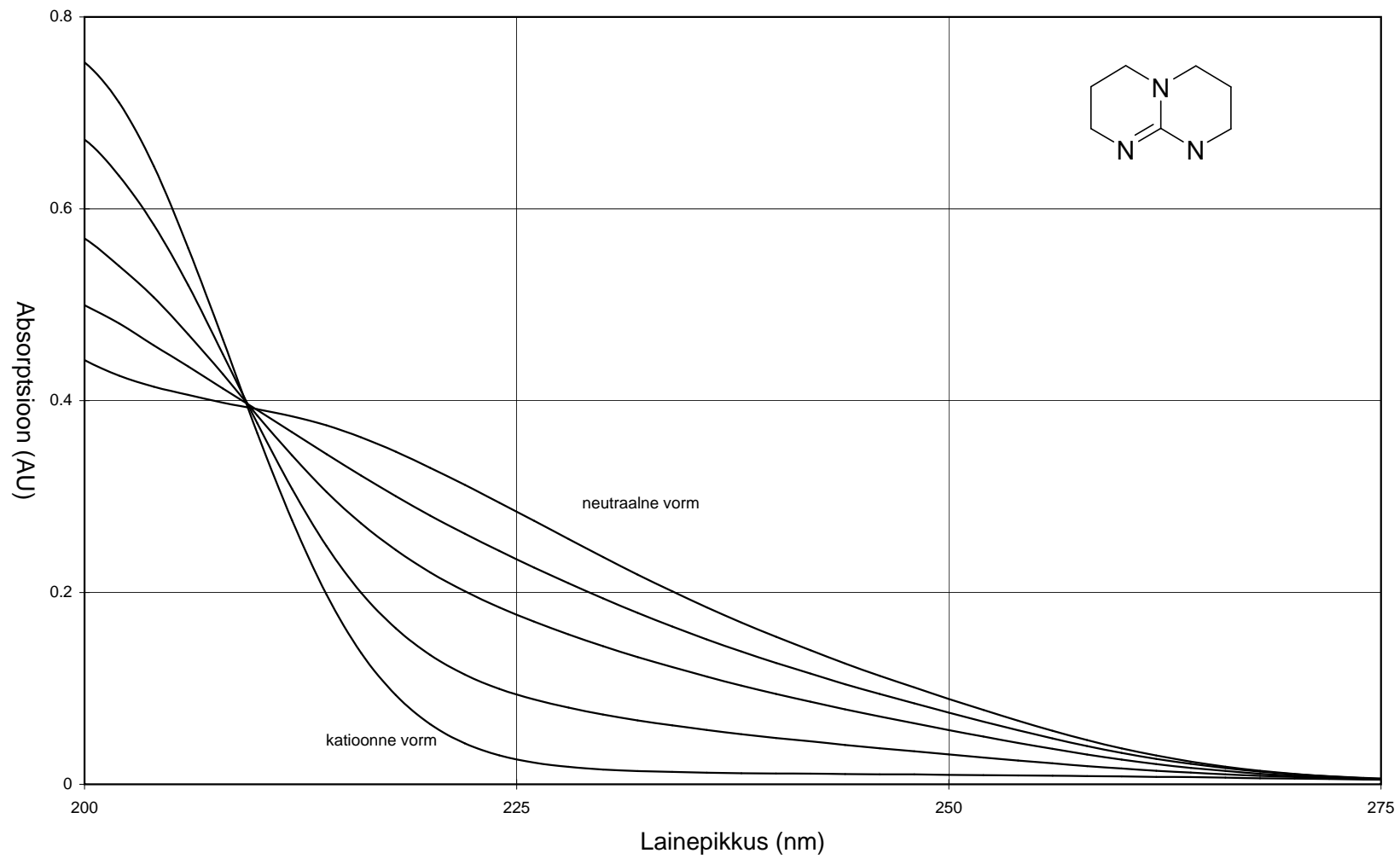
Lisa A15



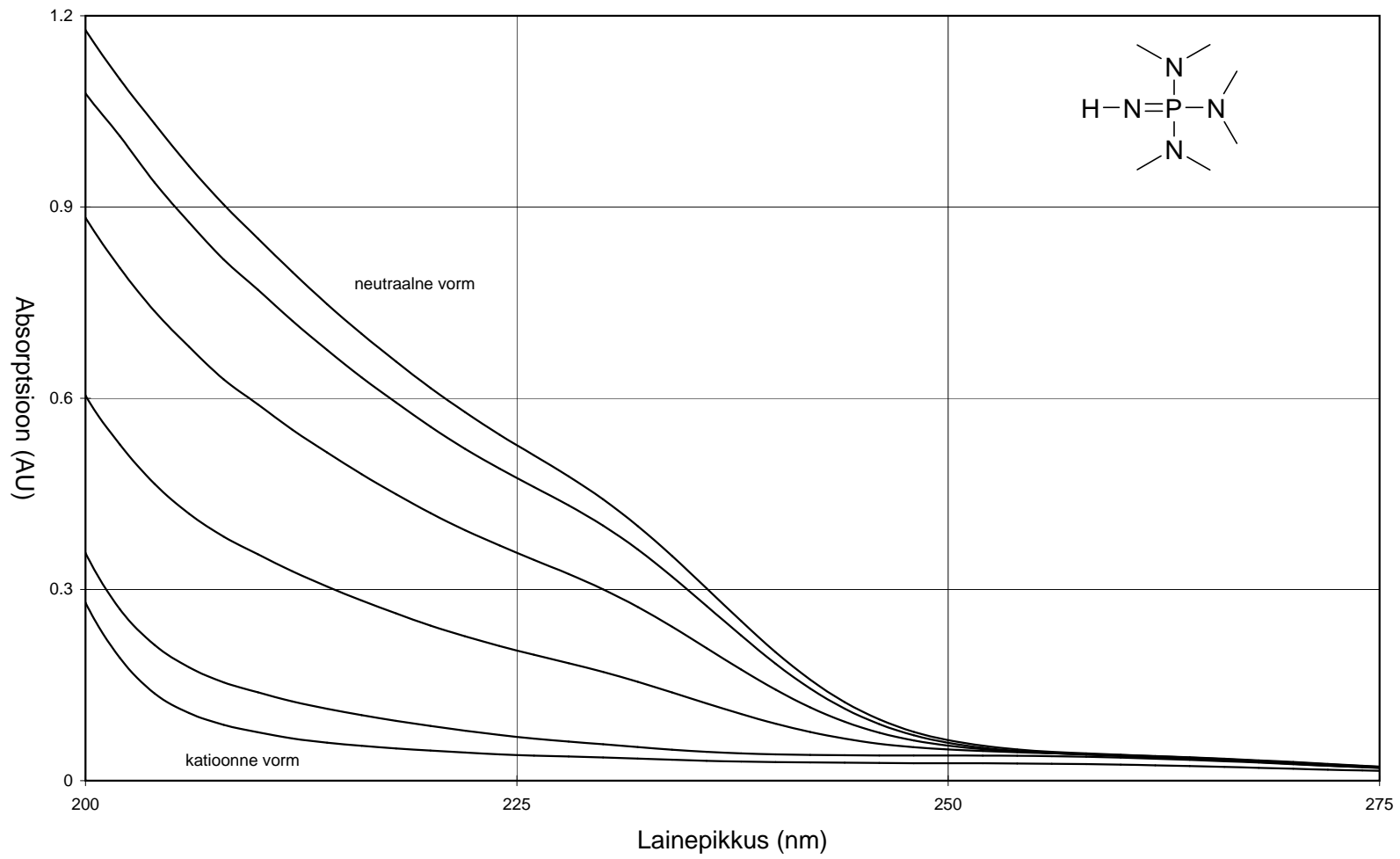
Lisa A16



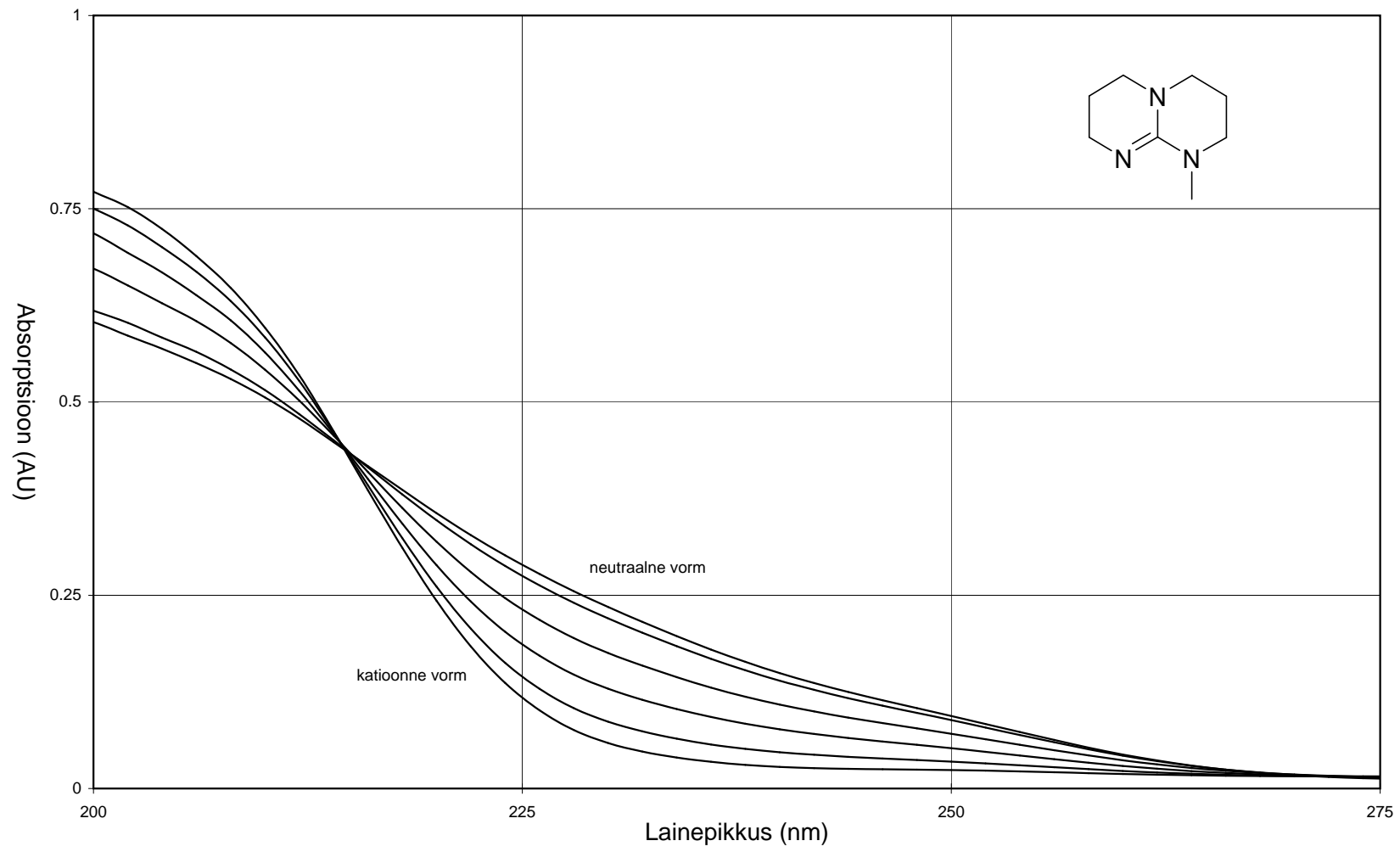
Lisa A17



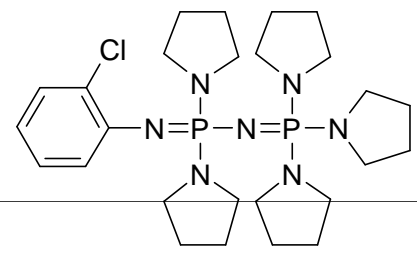
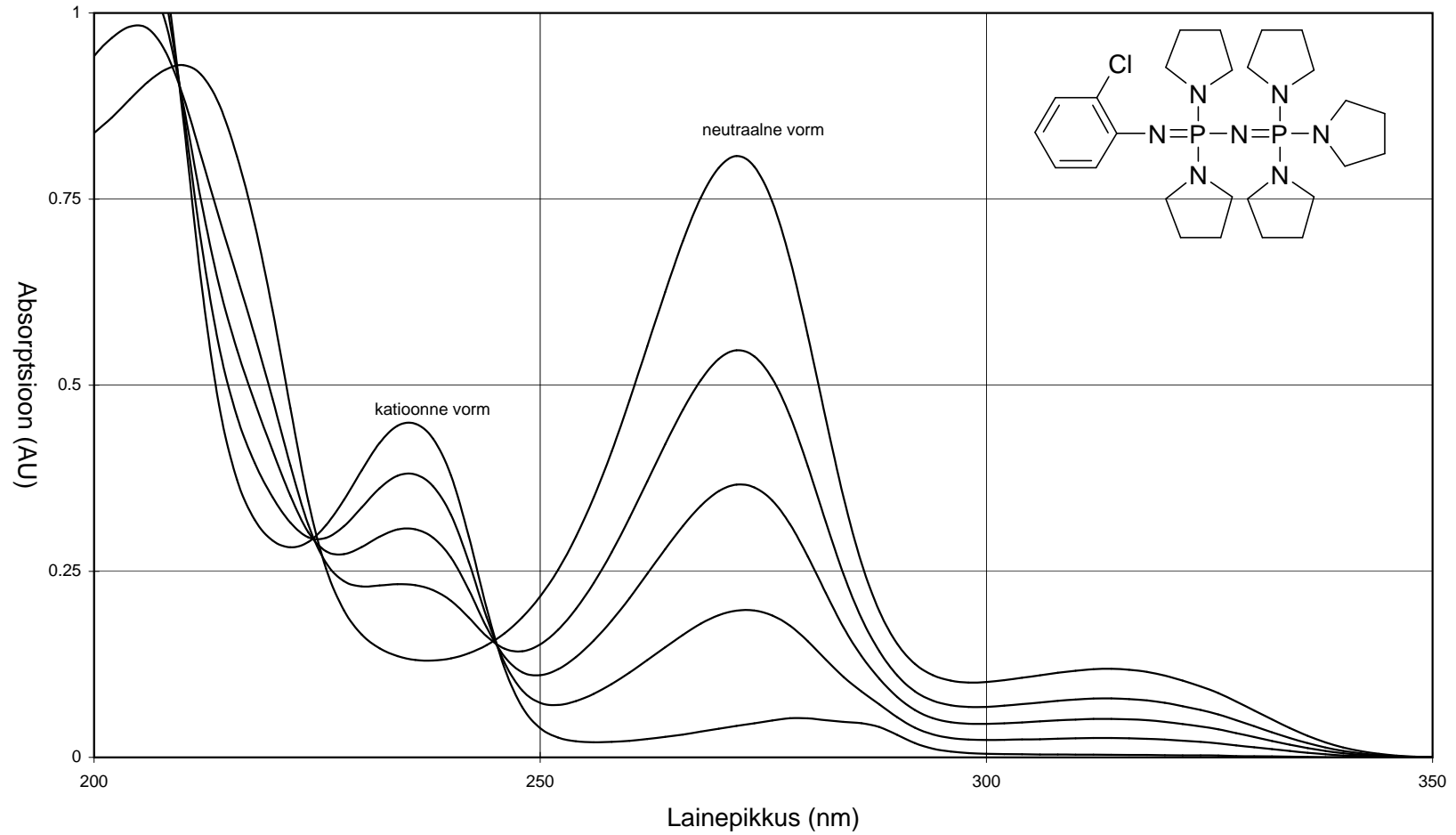
Lisa A18



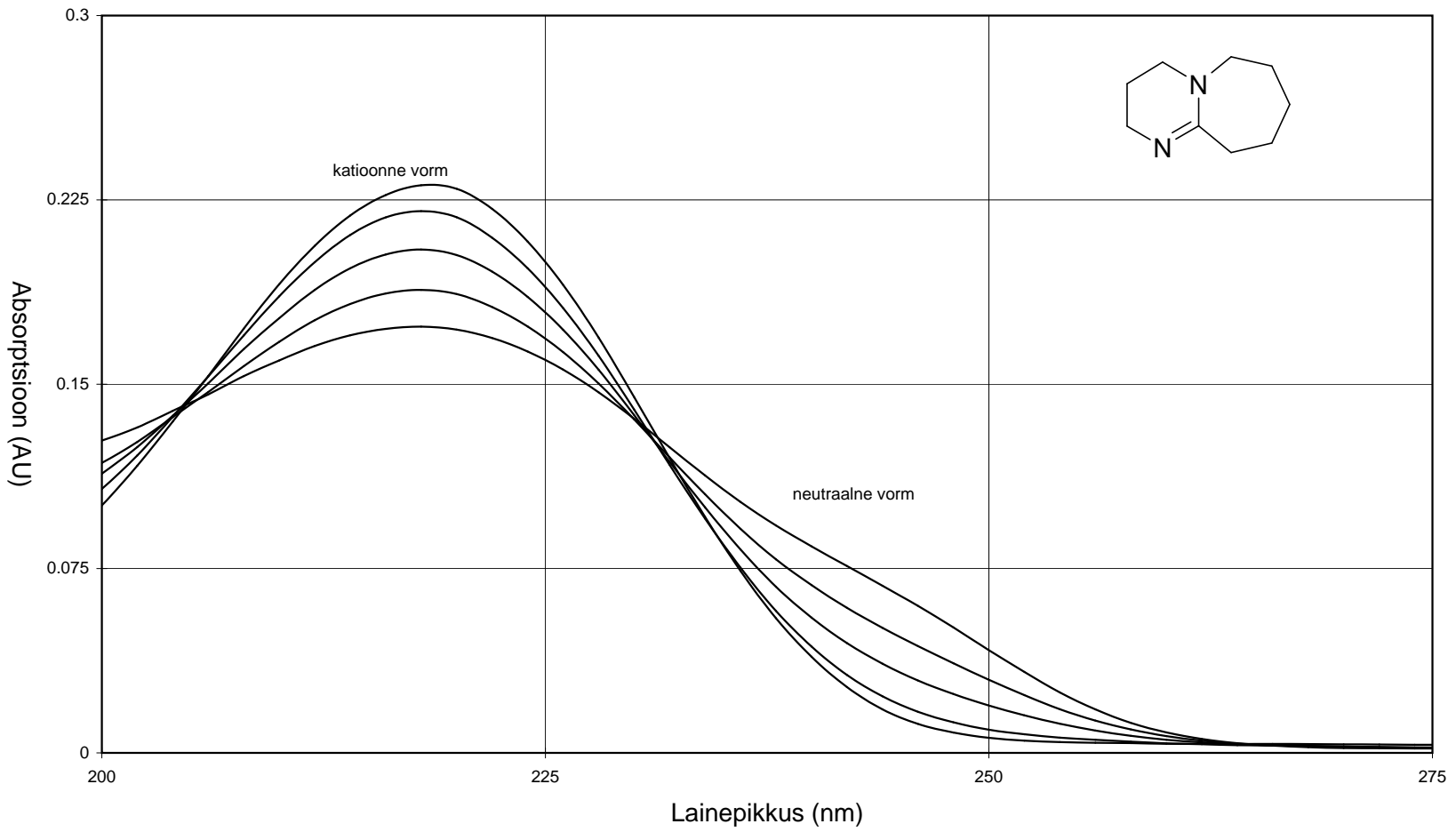
Lisa A19



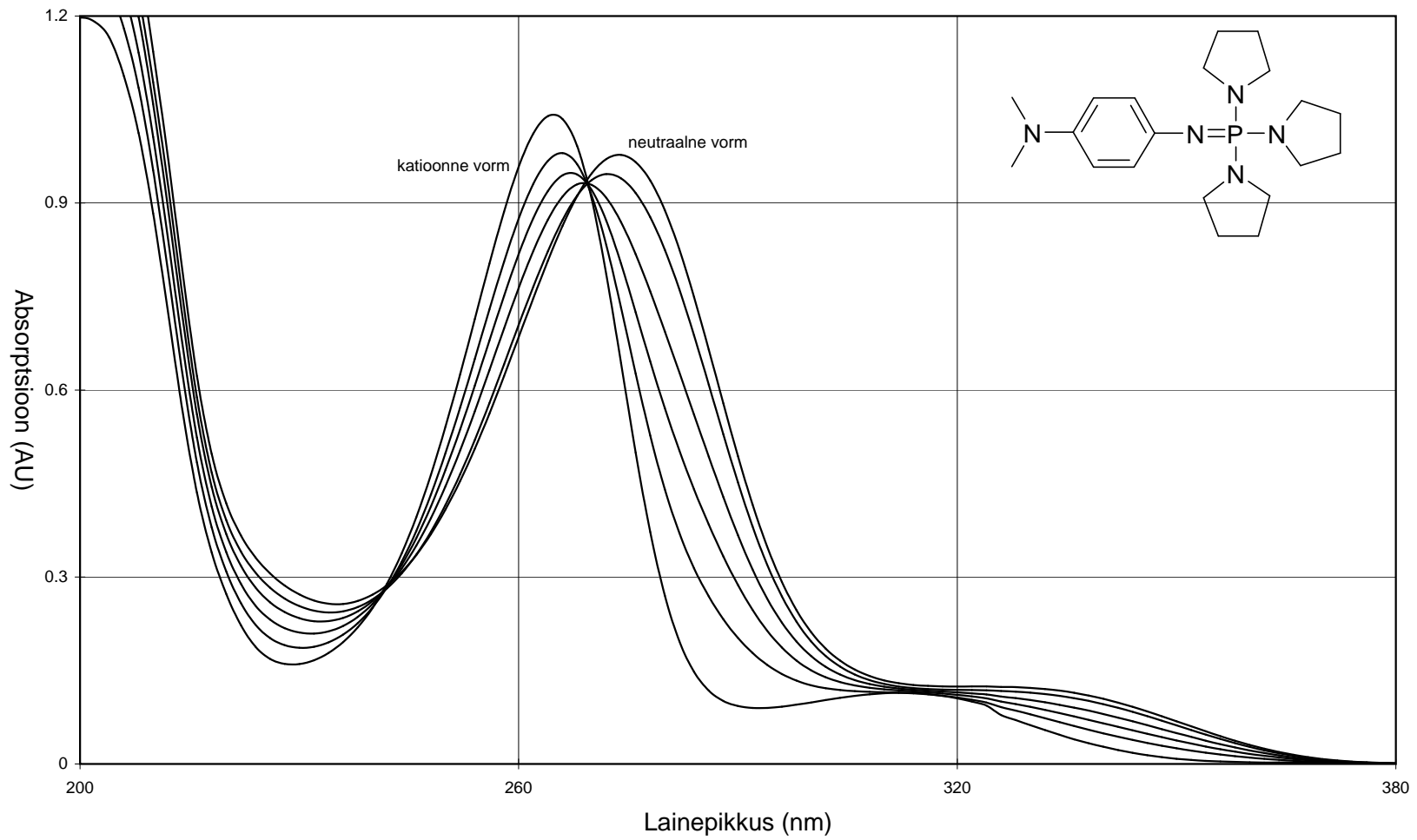
Lisa A20



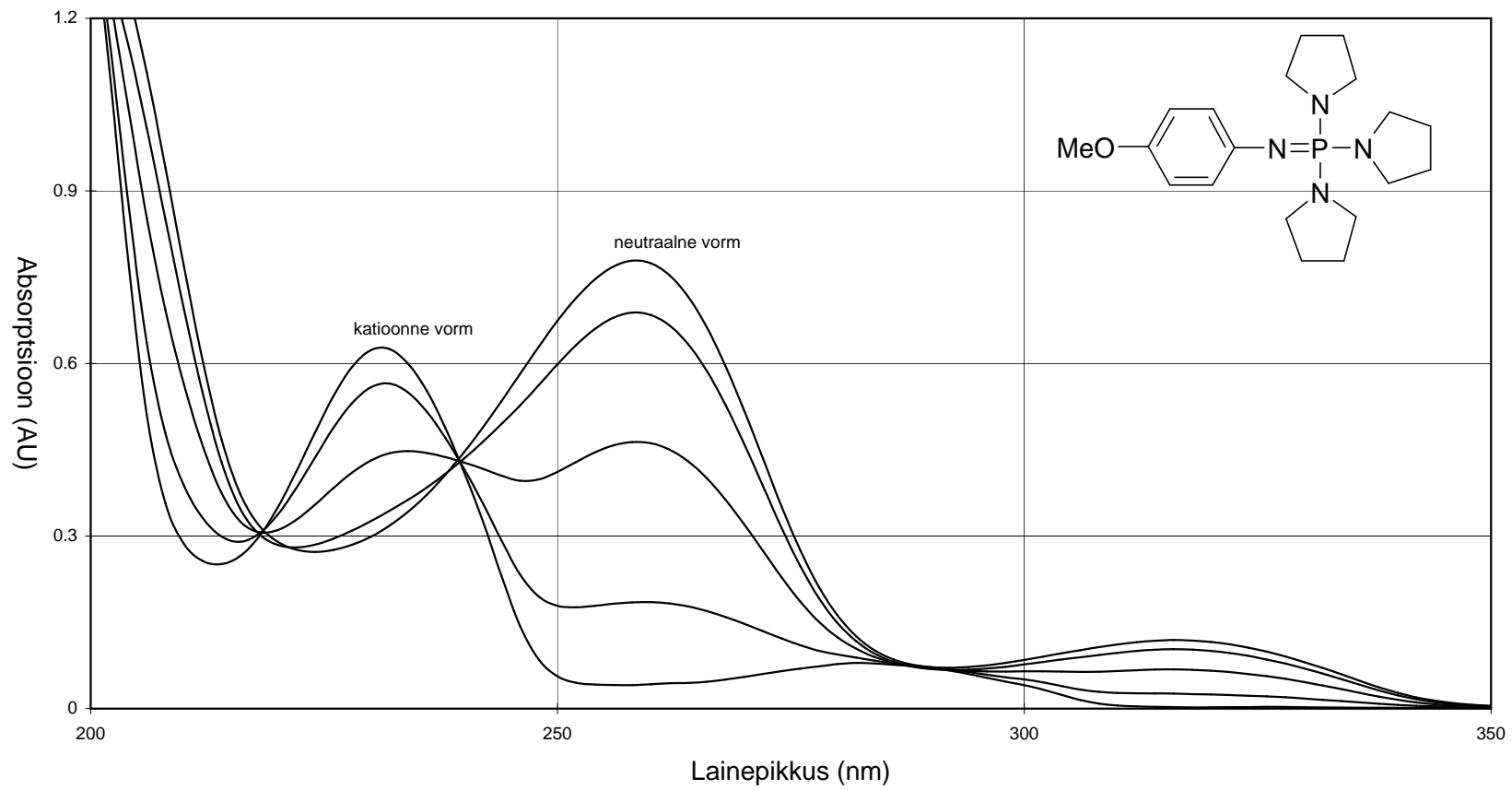
Lisa A21



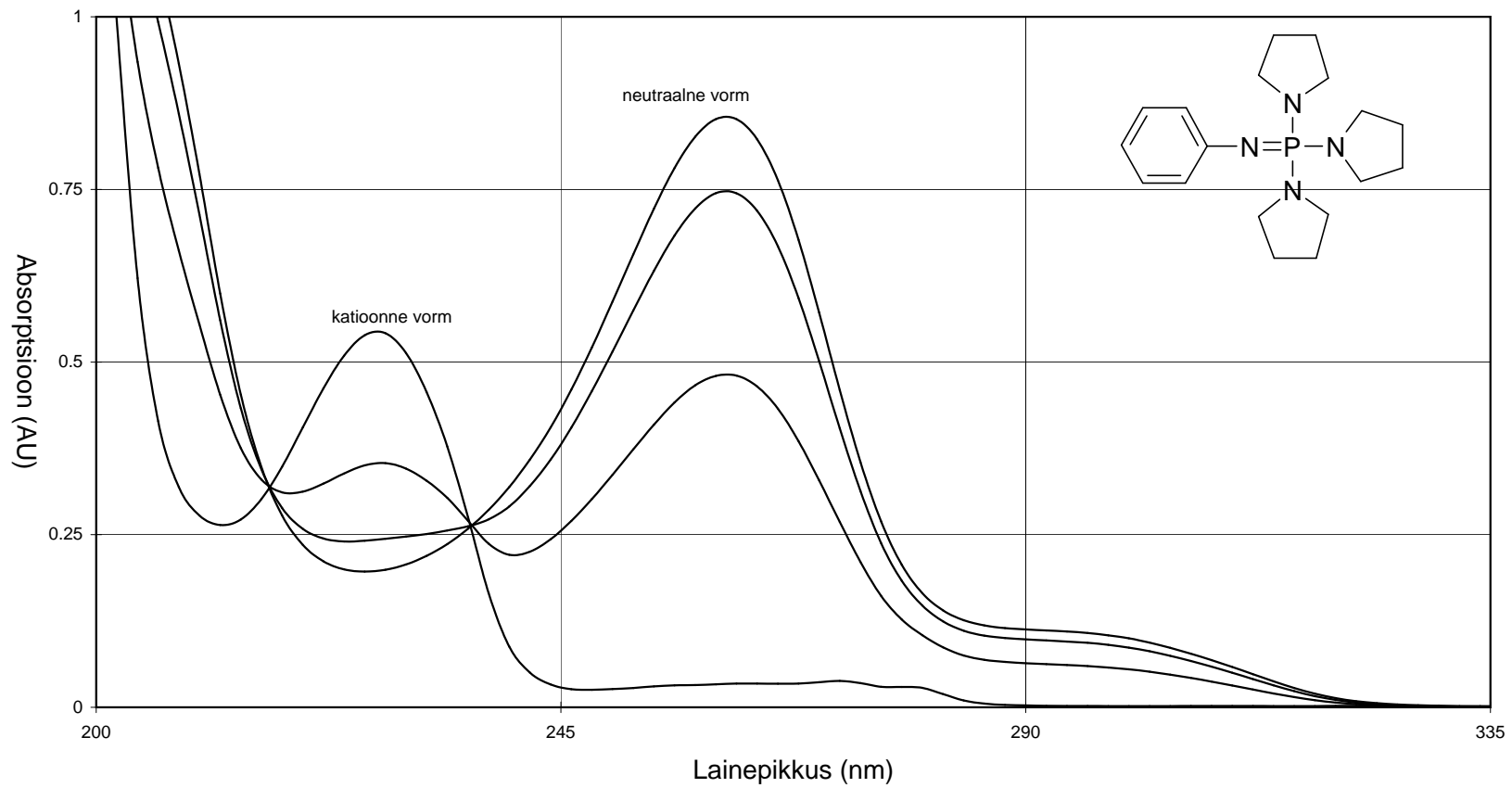
Lisa A22



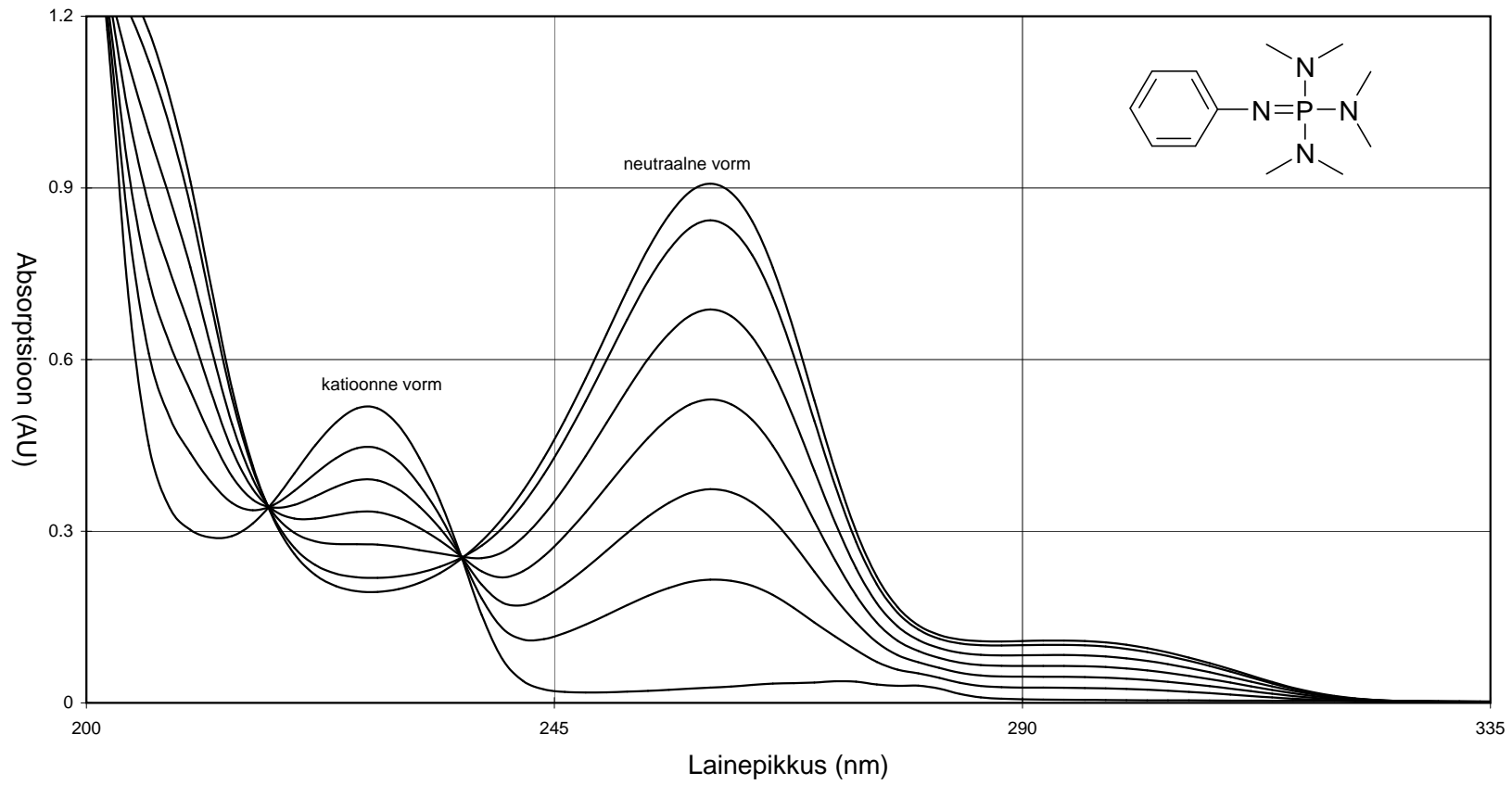
Lisa A23



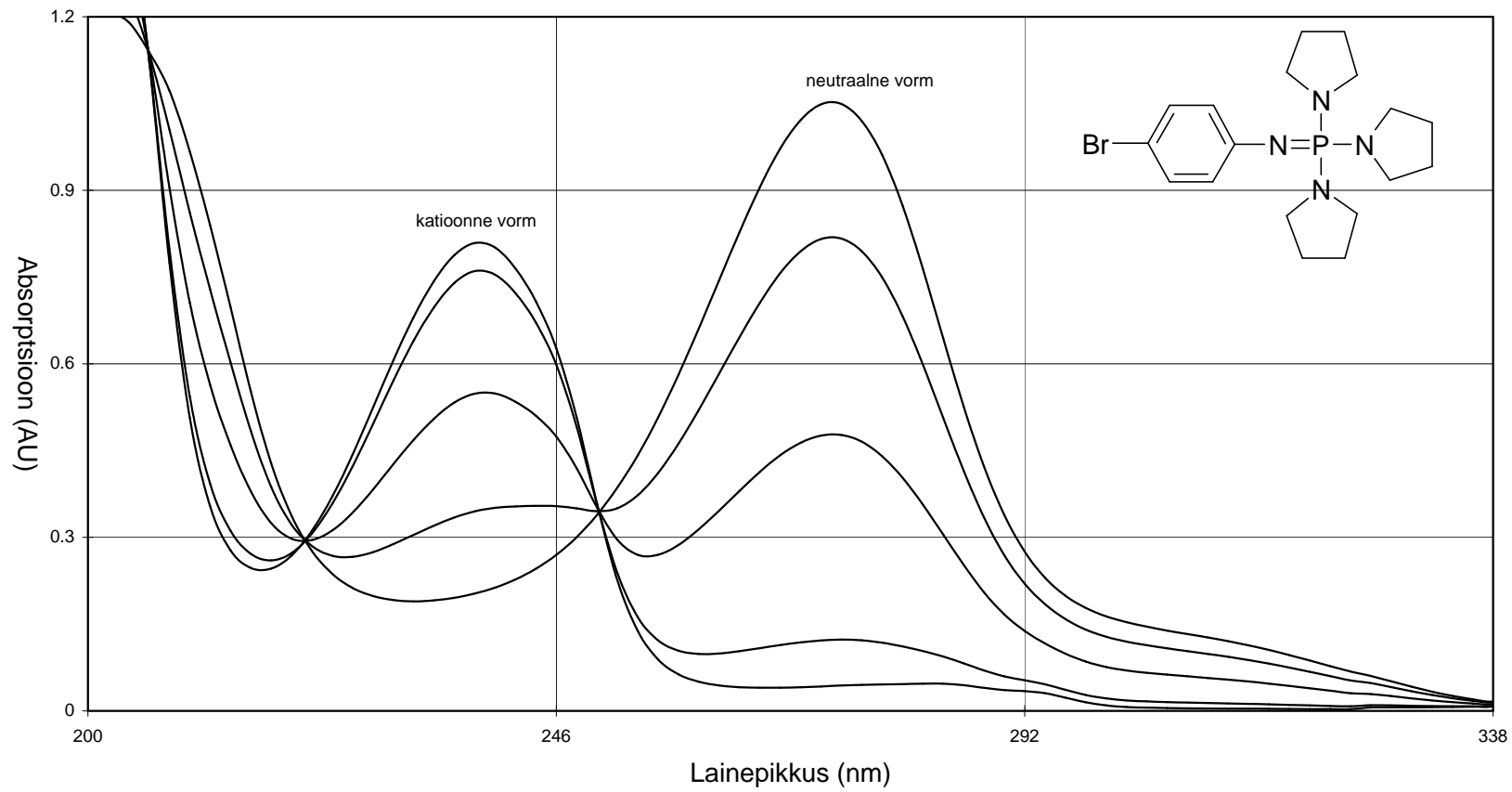
Lisa A24



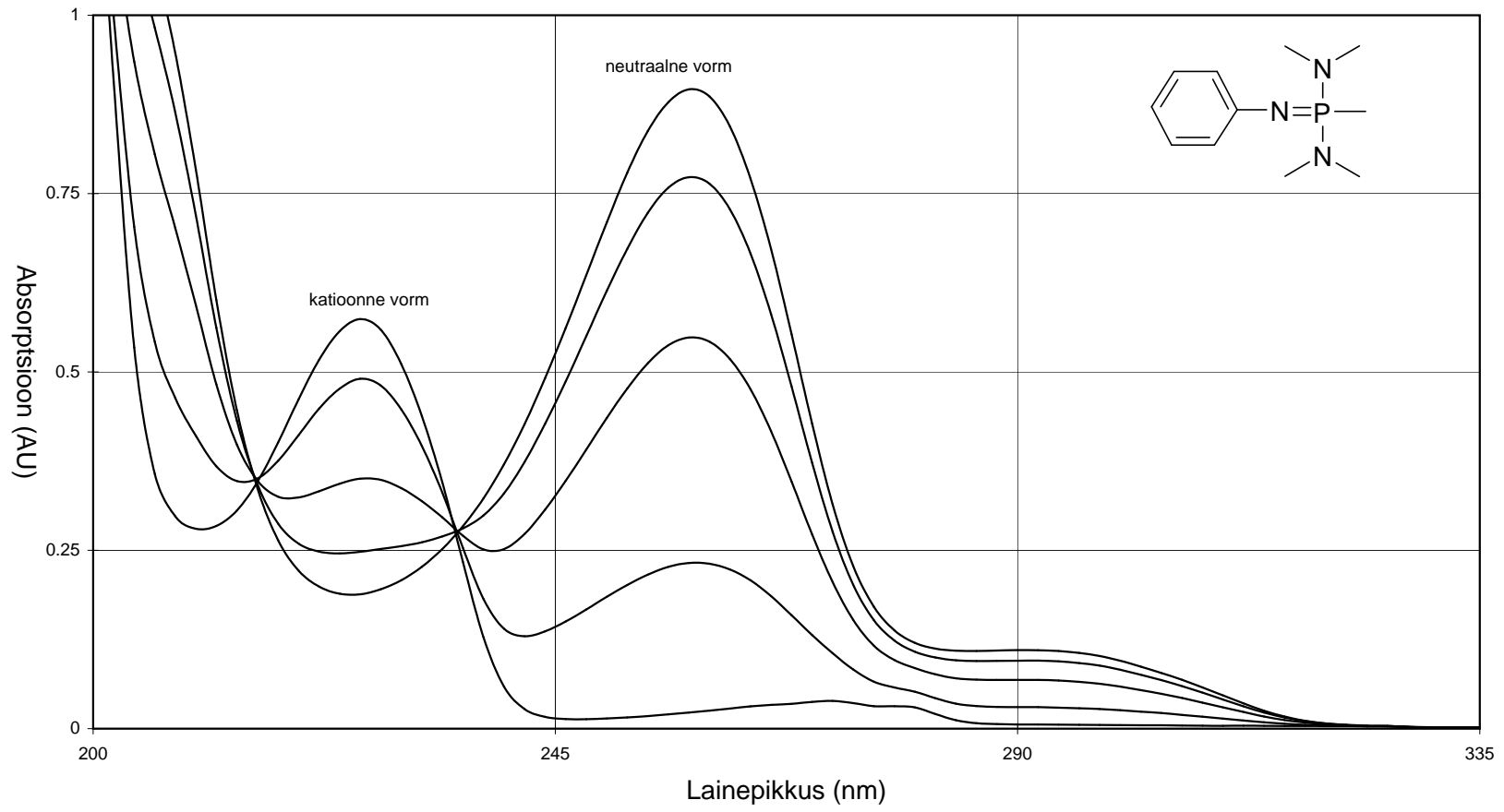
Lisa A25



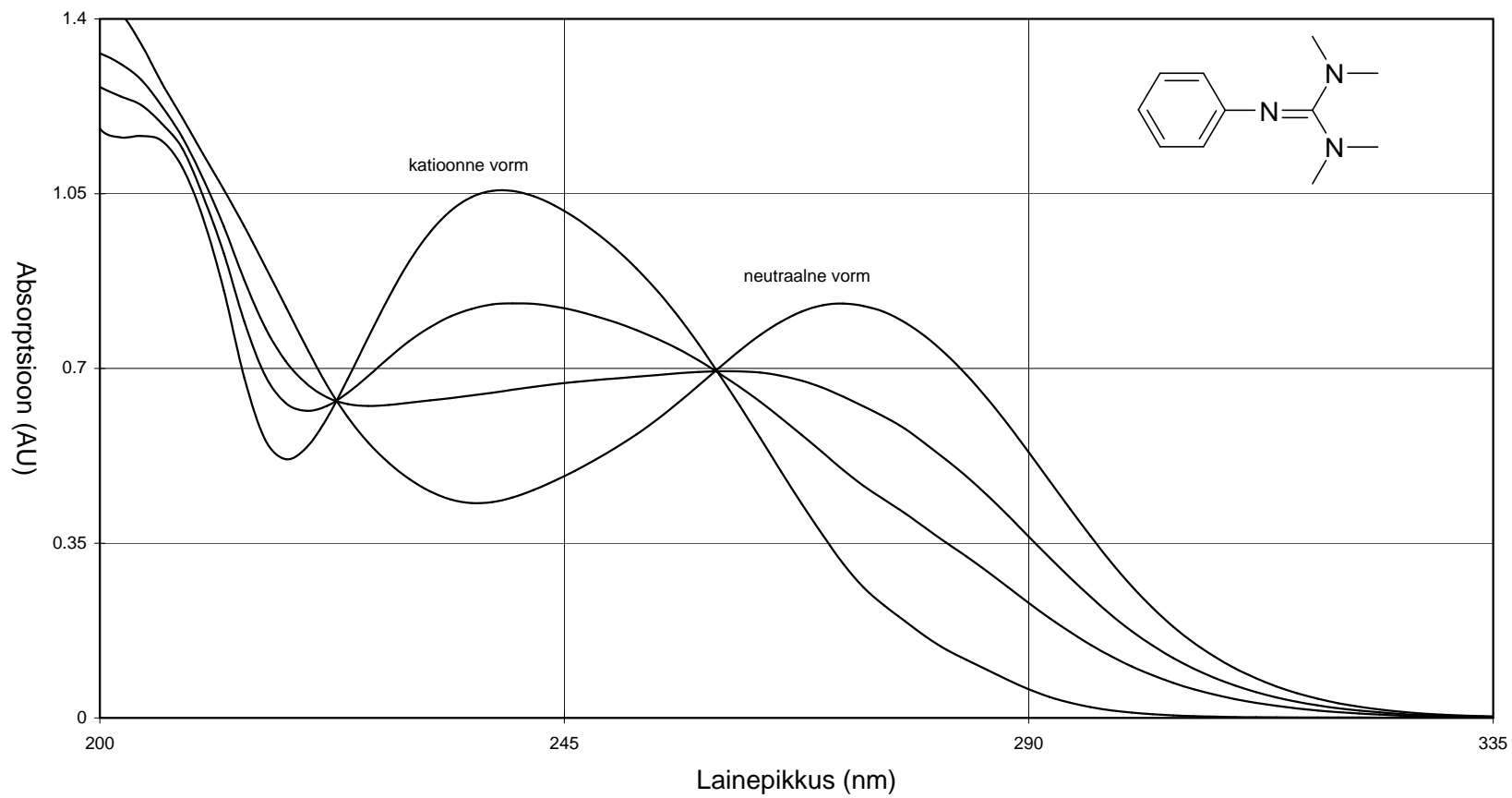
Lisa A26



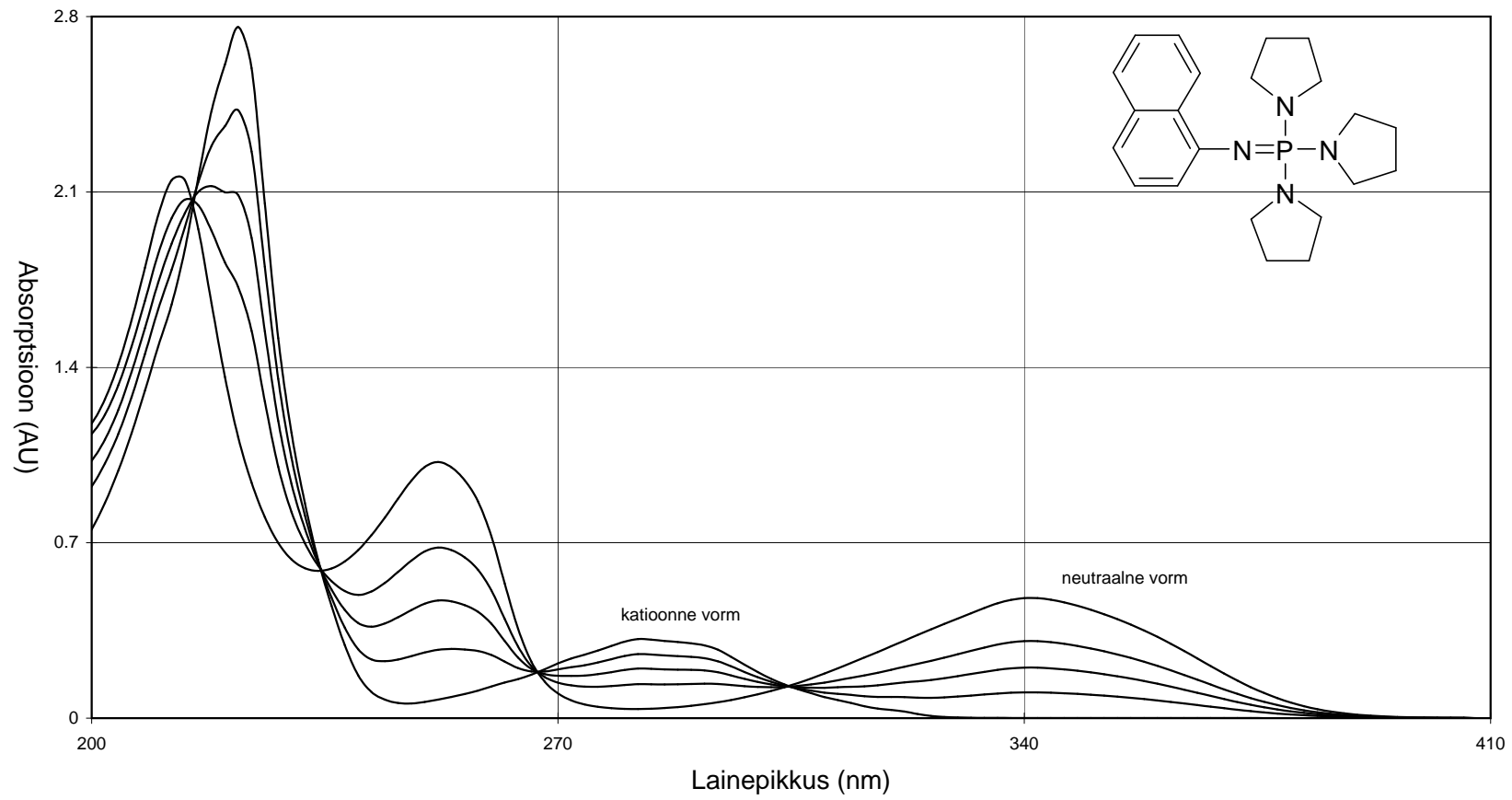
Lisa A27



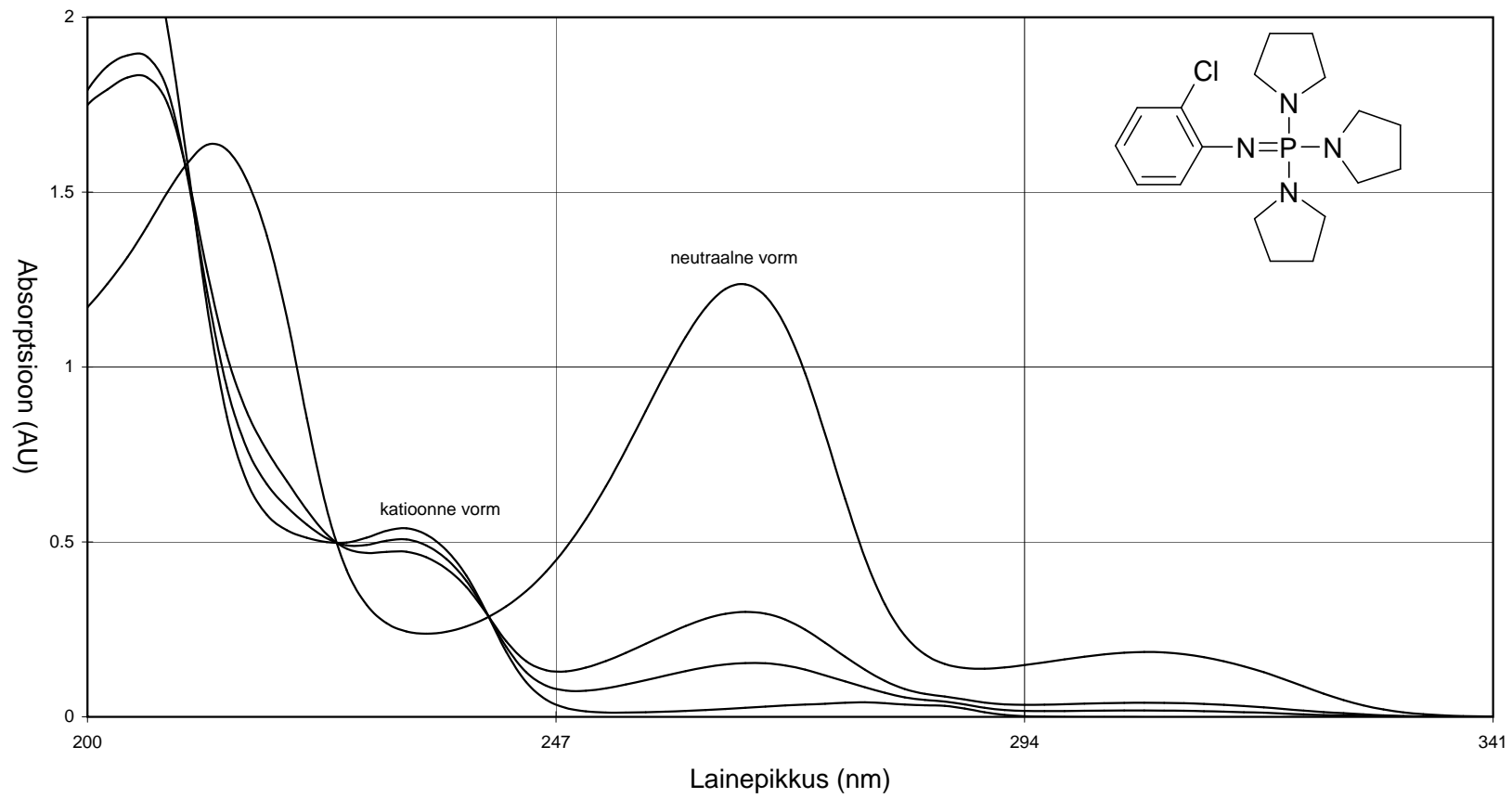
Lisa A28



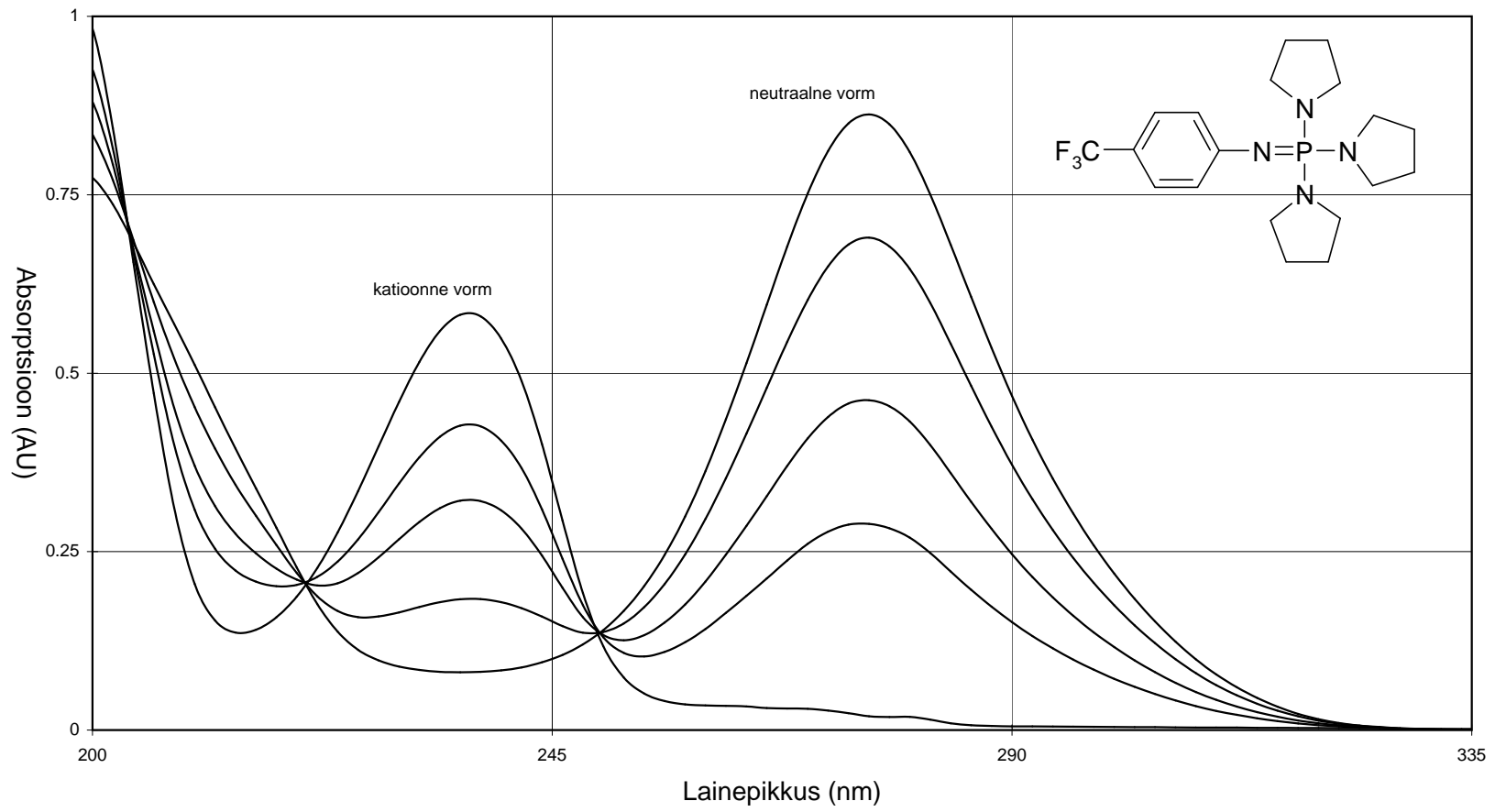
Lisa A29



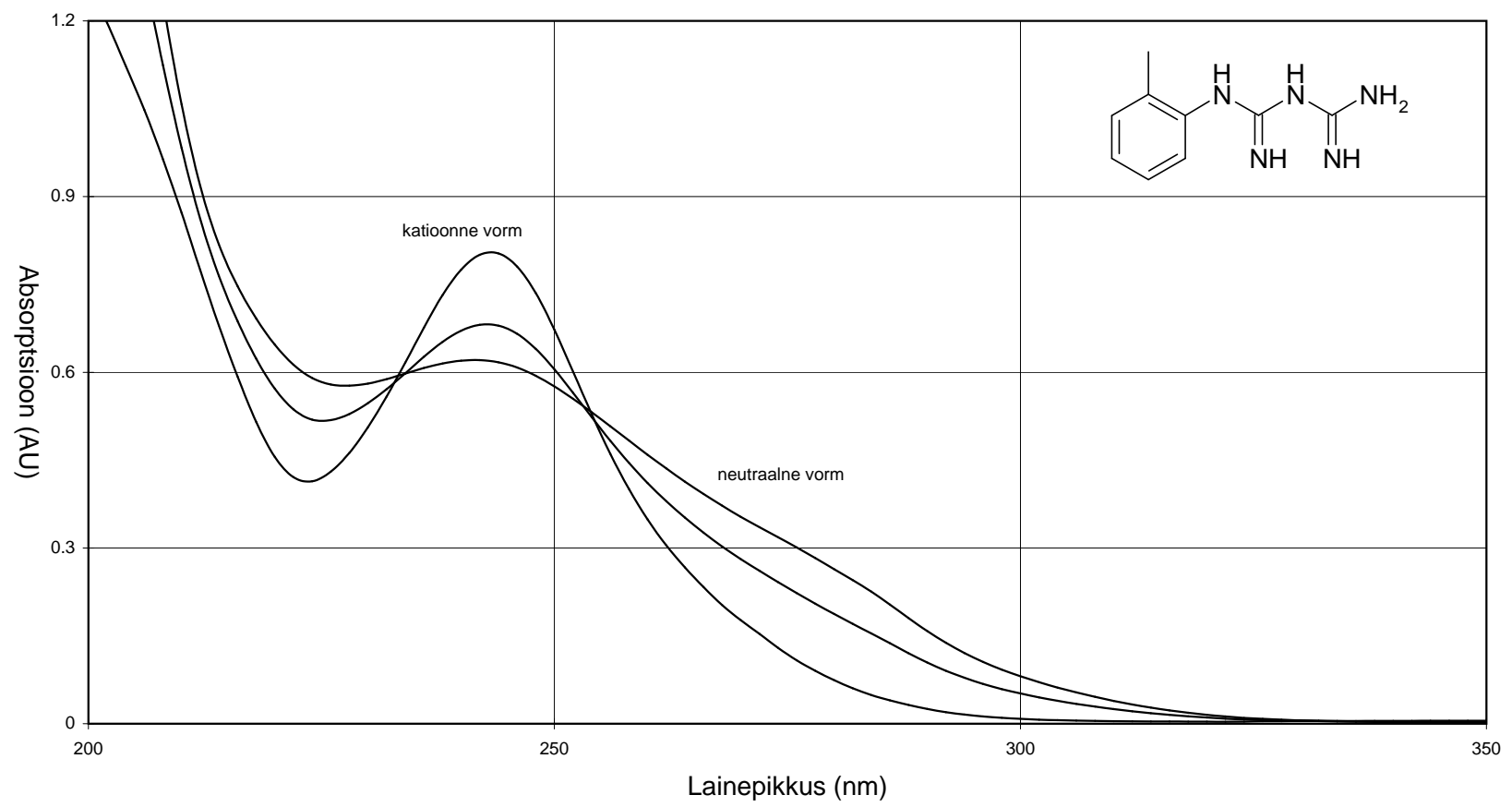
Lisa A30



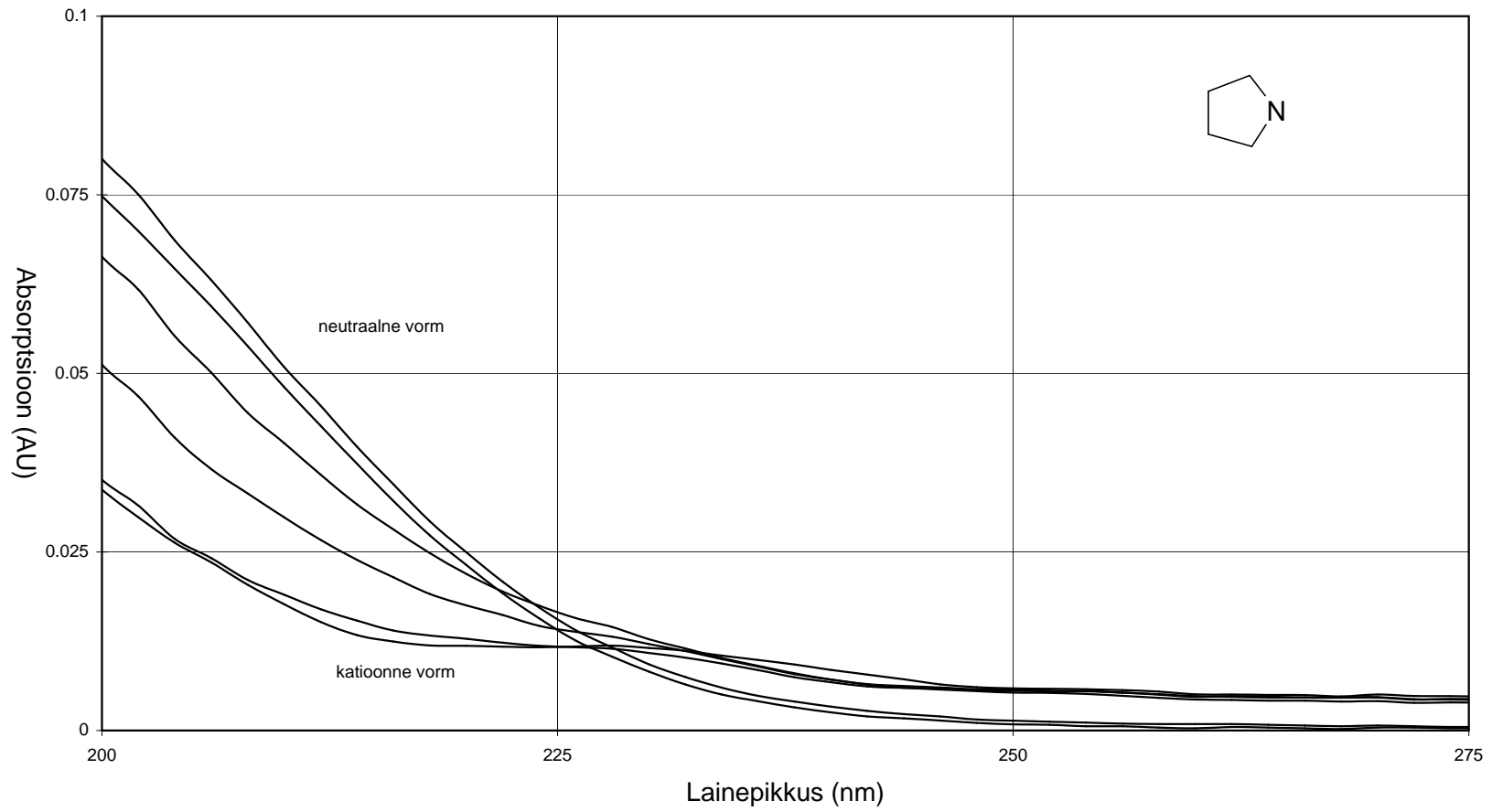
Lisa A31



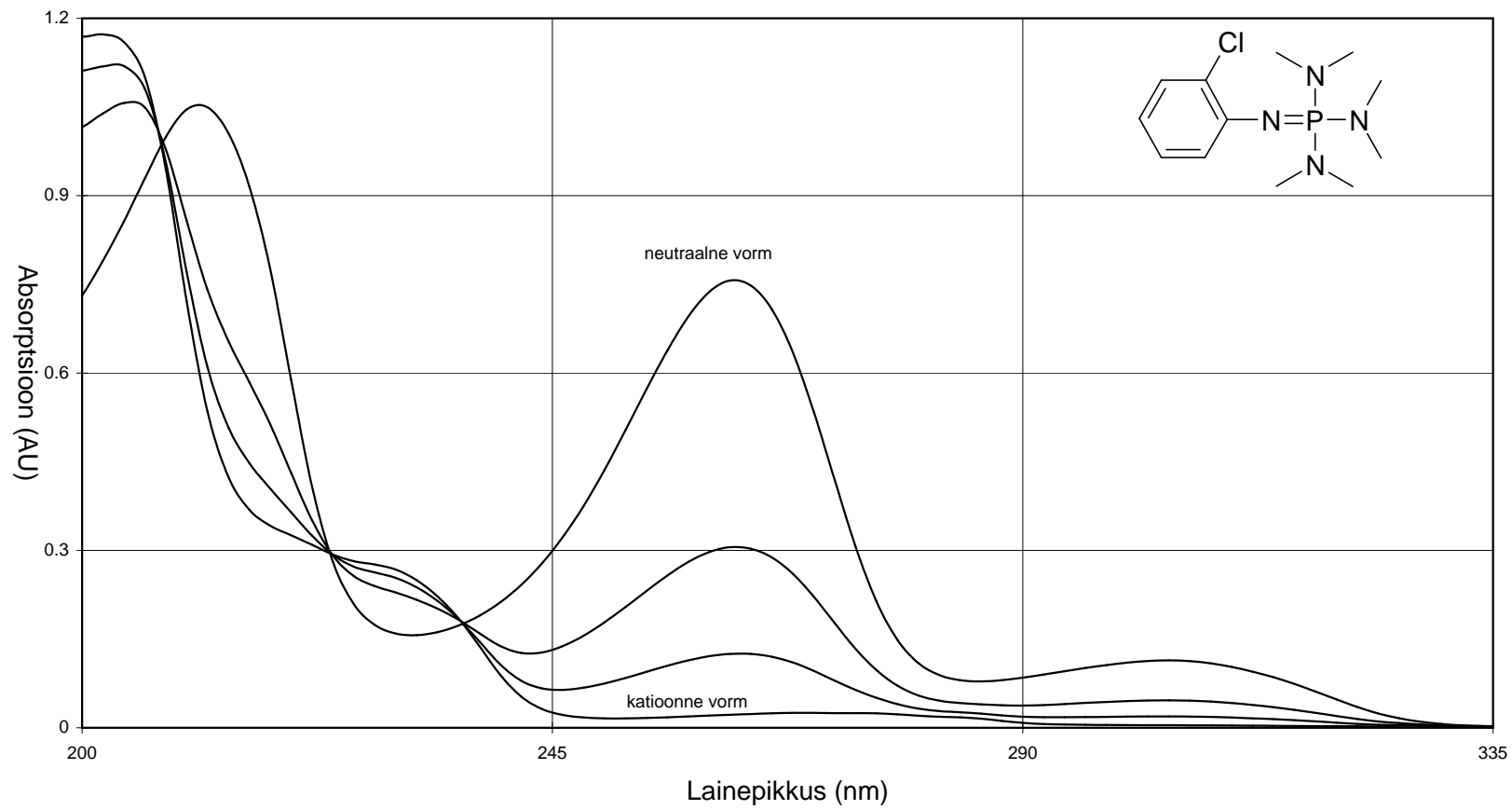
Lisa A32



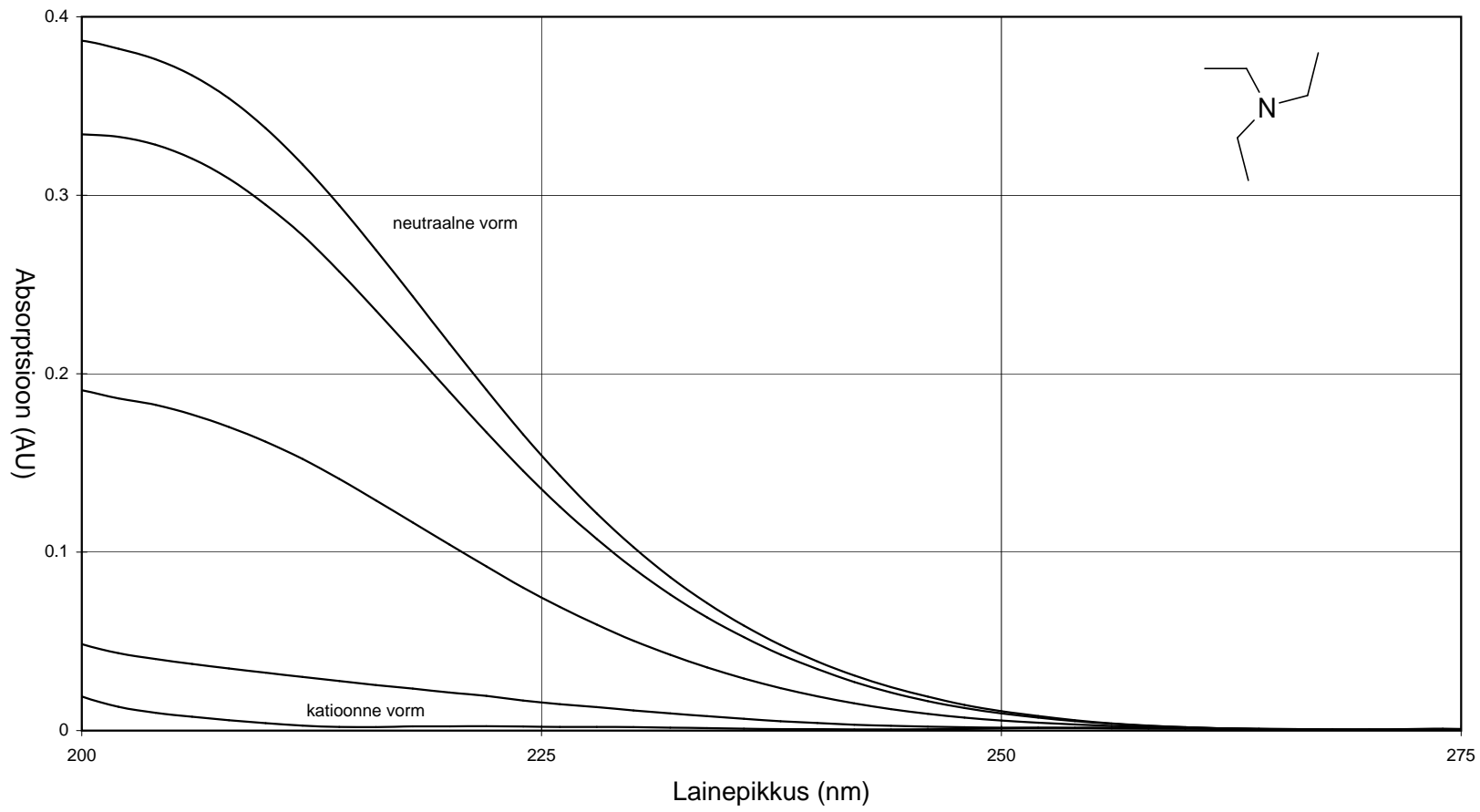
Lisa A33



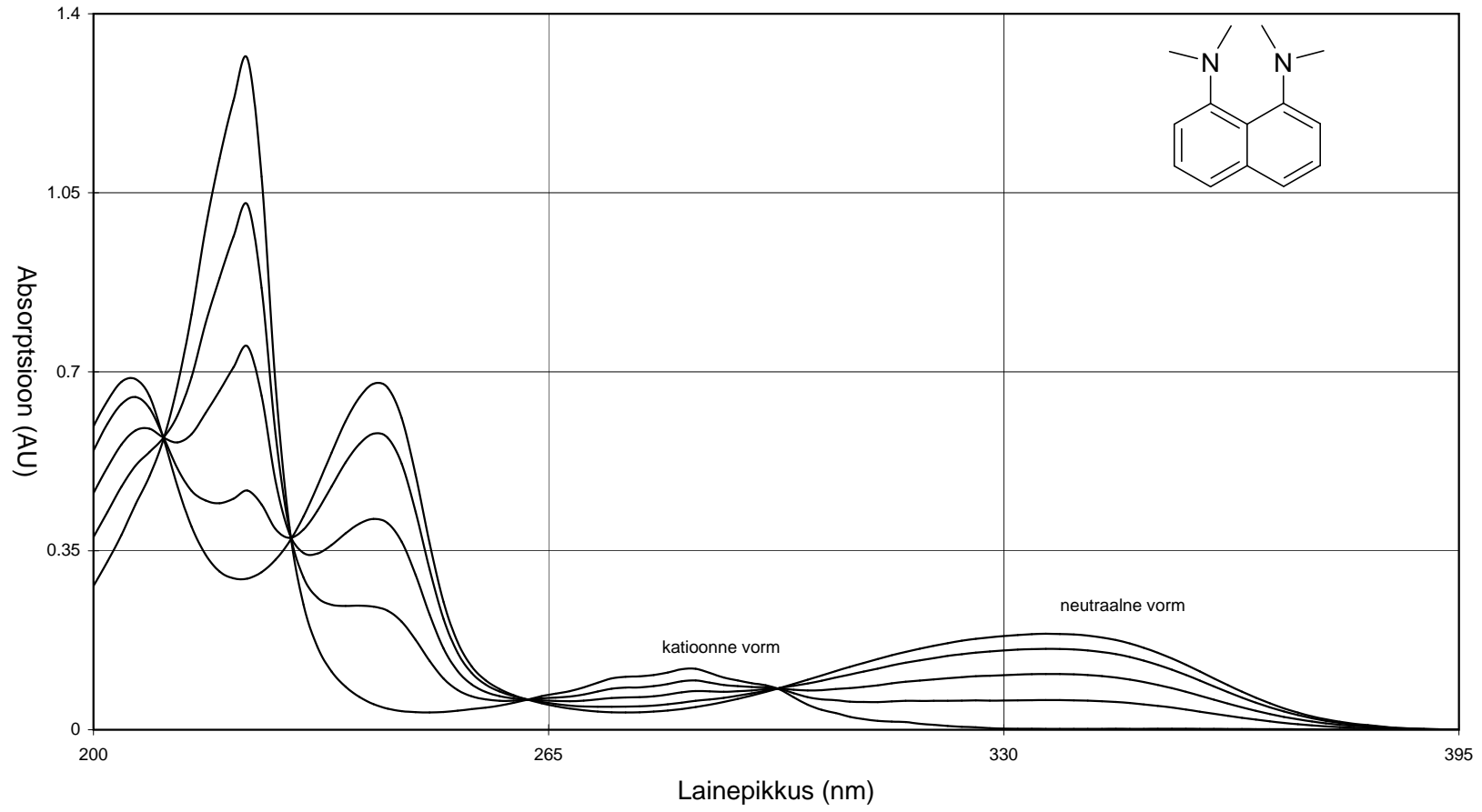
Lisa A34



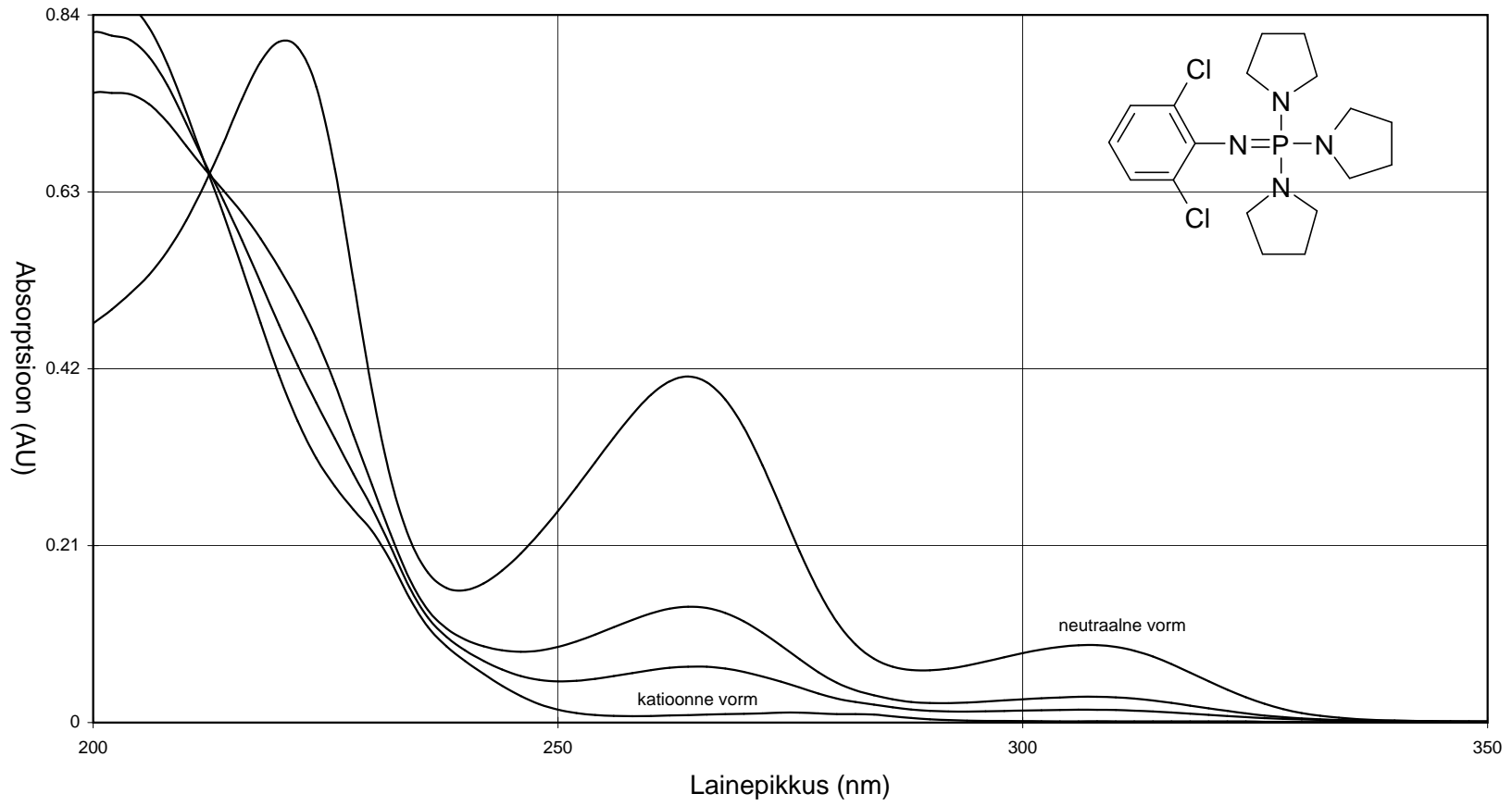
Lisa A35



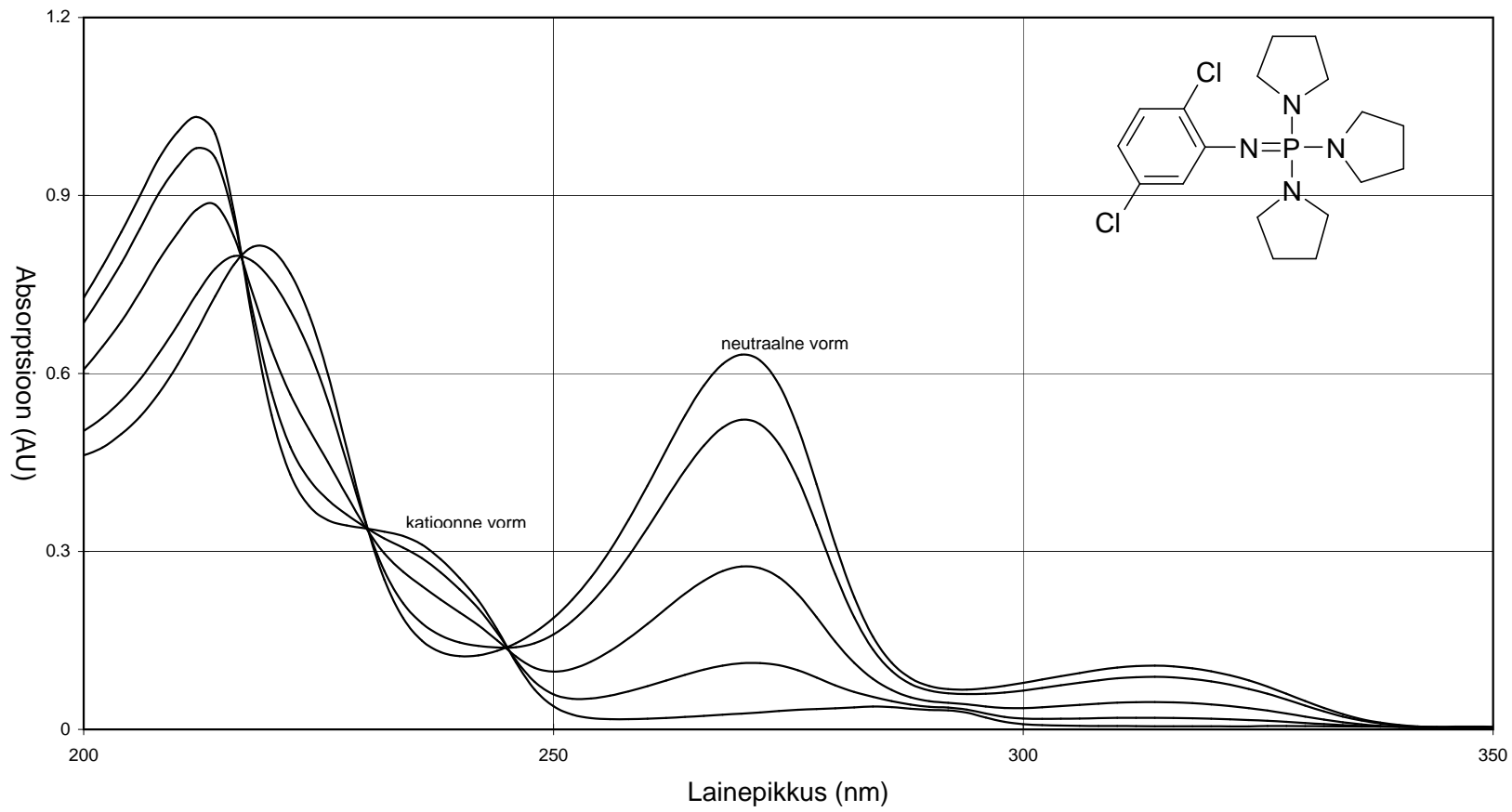
Lisa A36



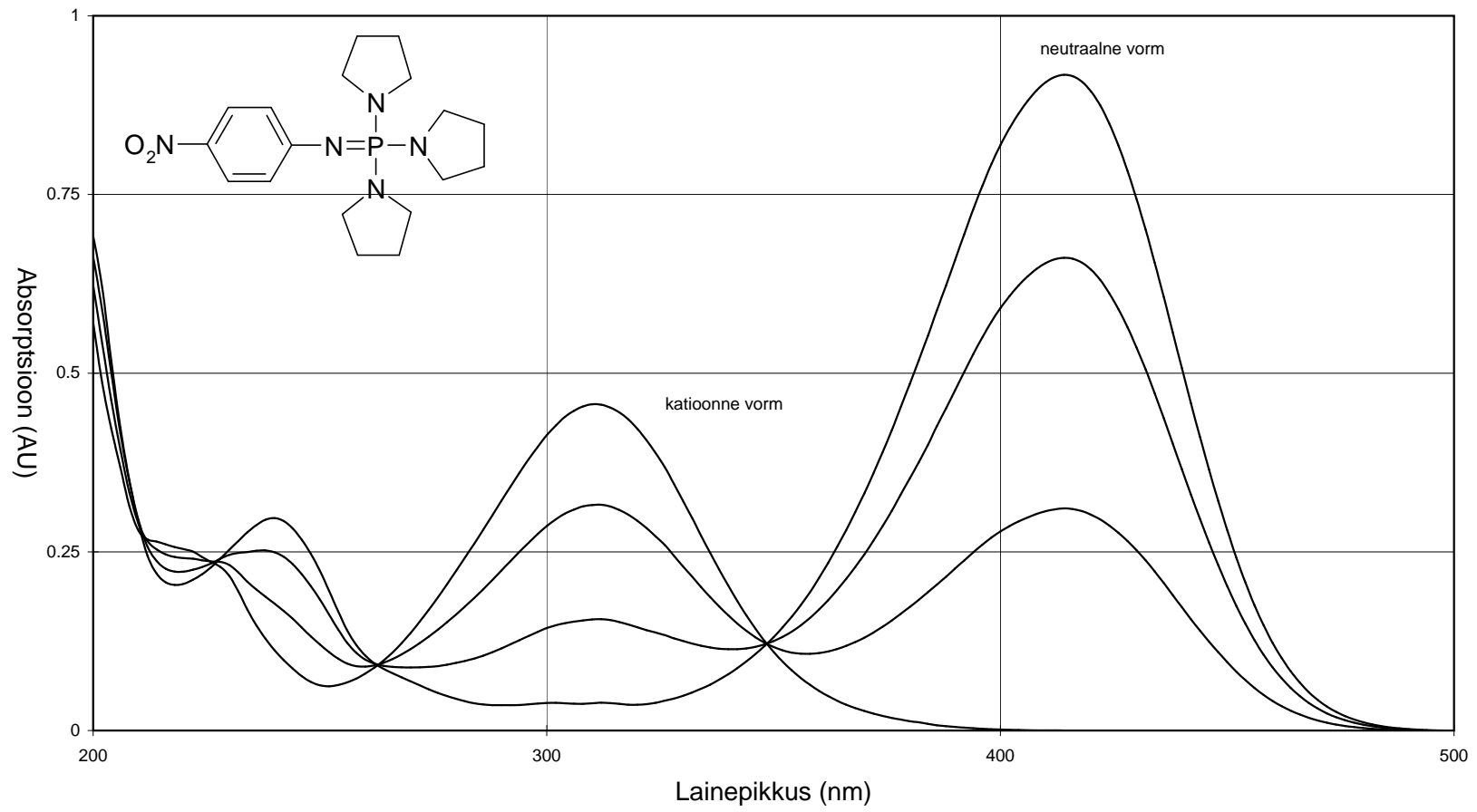
Lisa A37



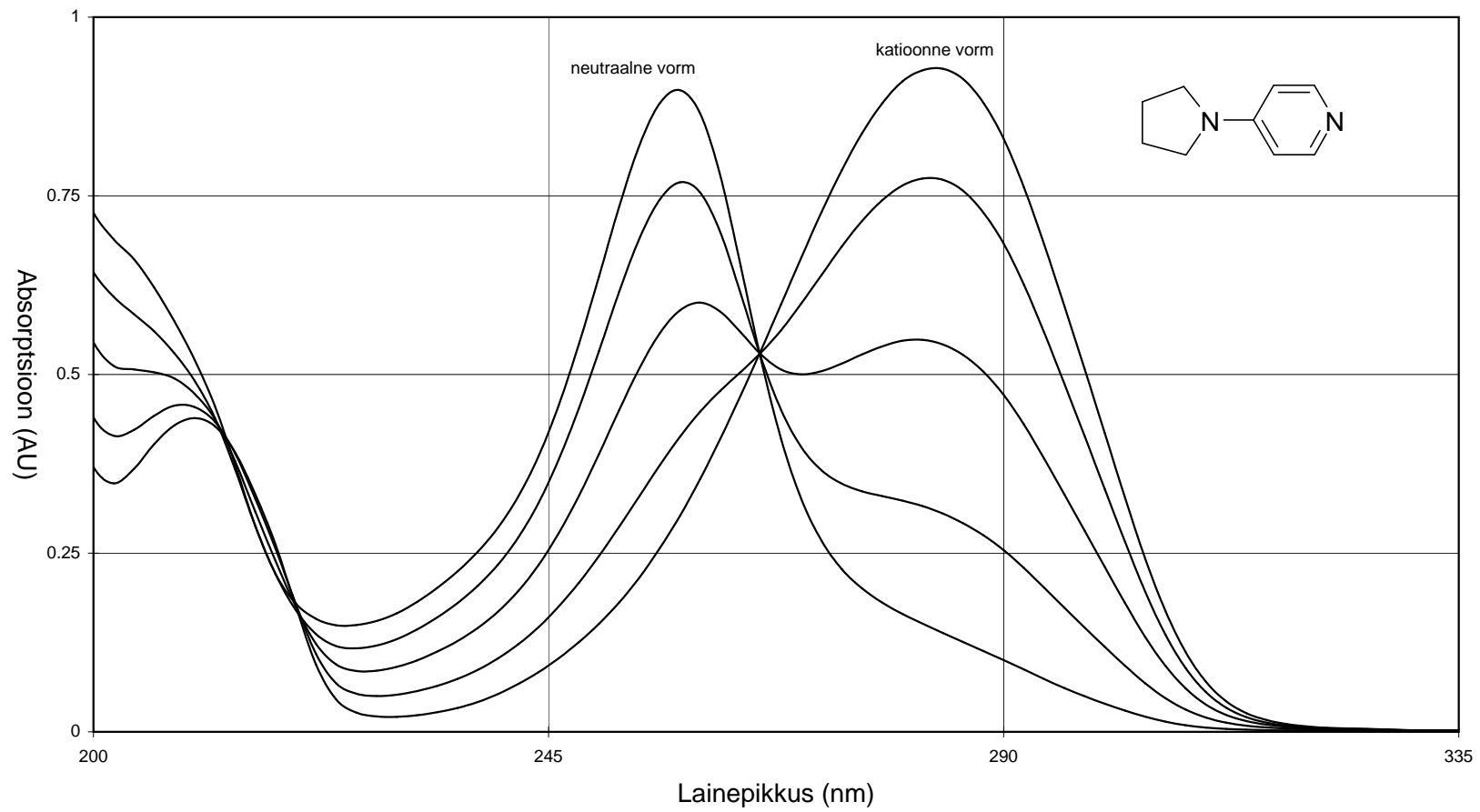
Lisa A38



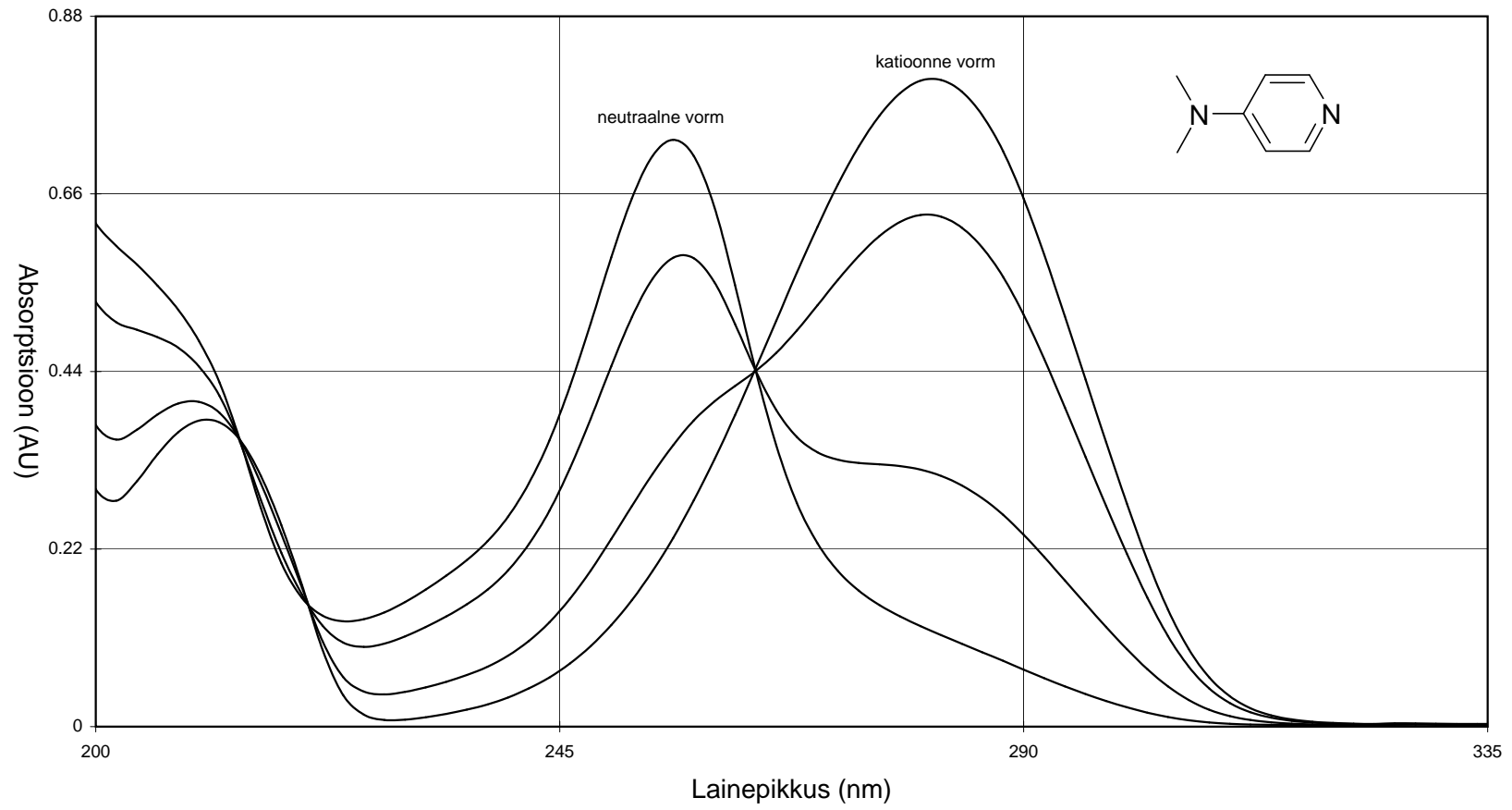
Lisa A39



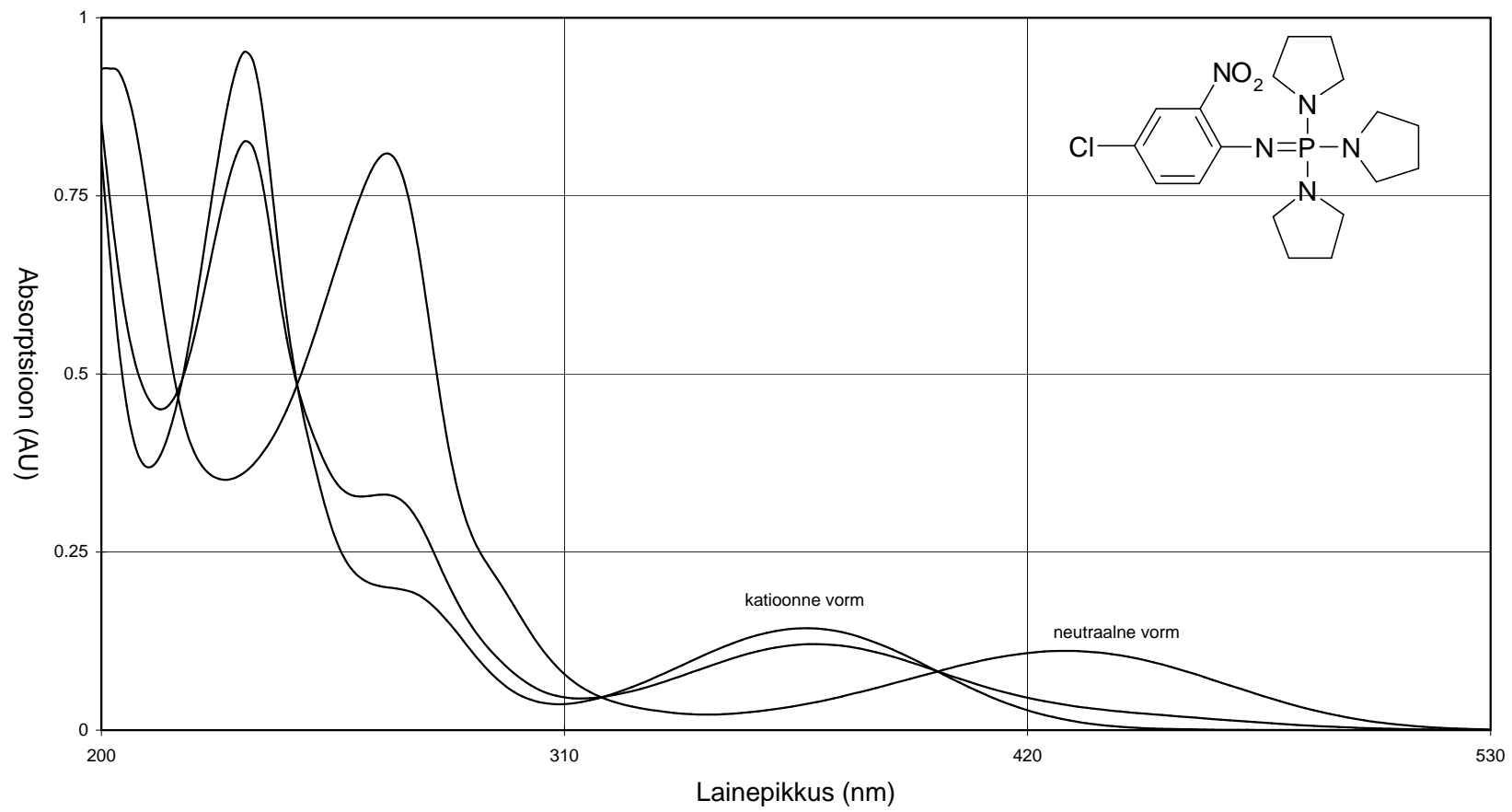
Lisa A40



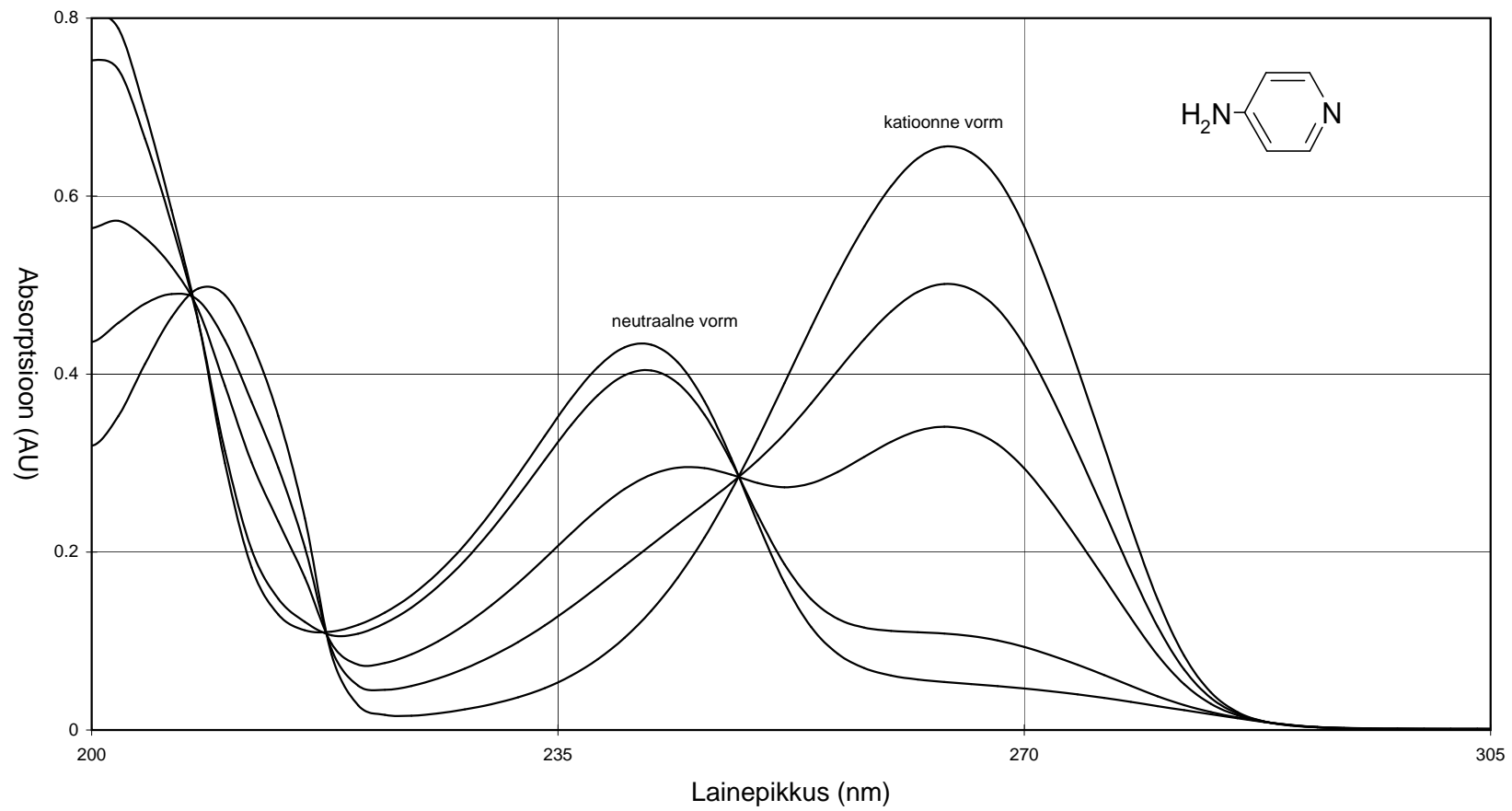
Lisa A41



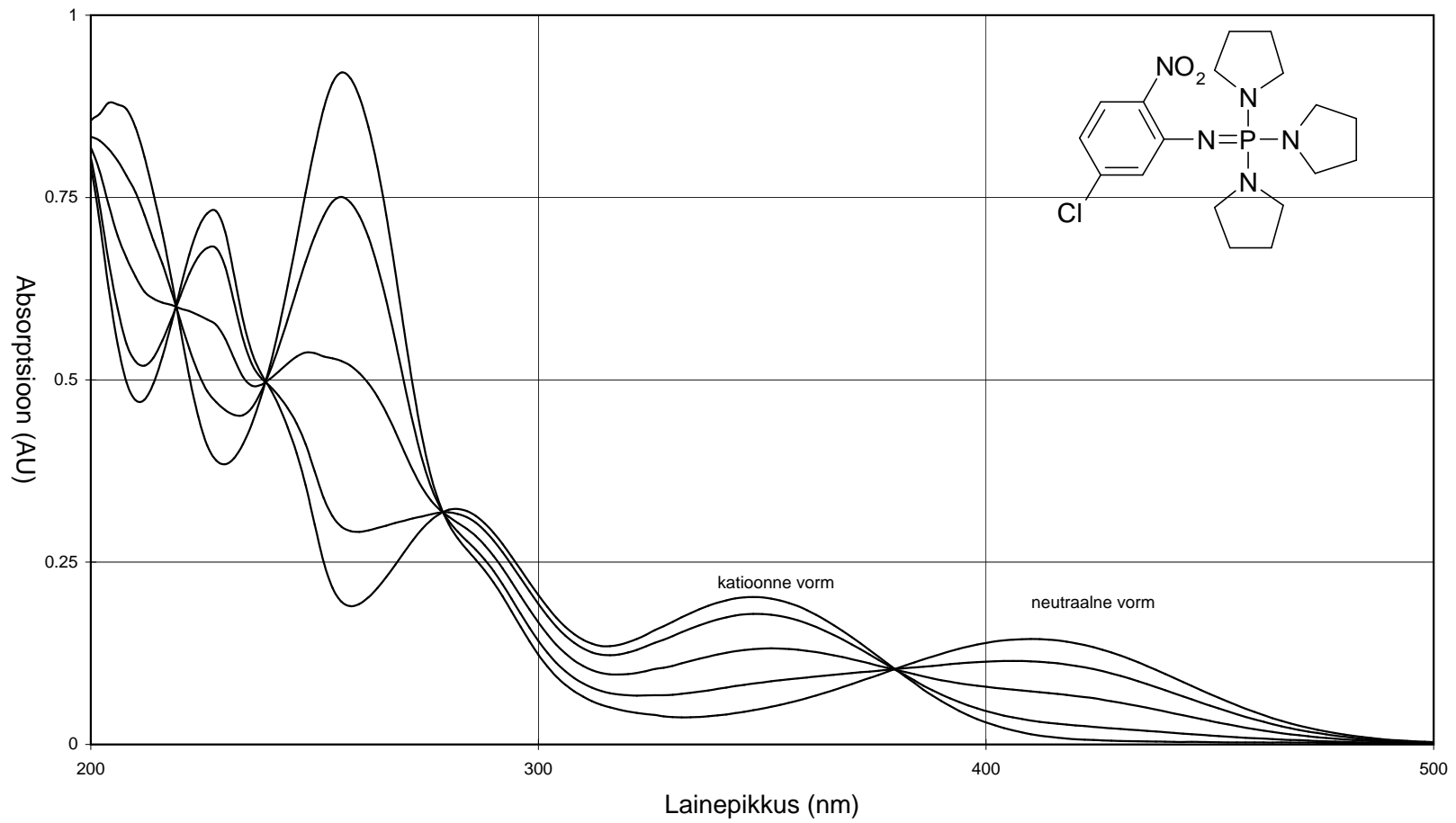
Lisa A42



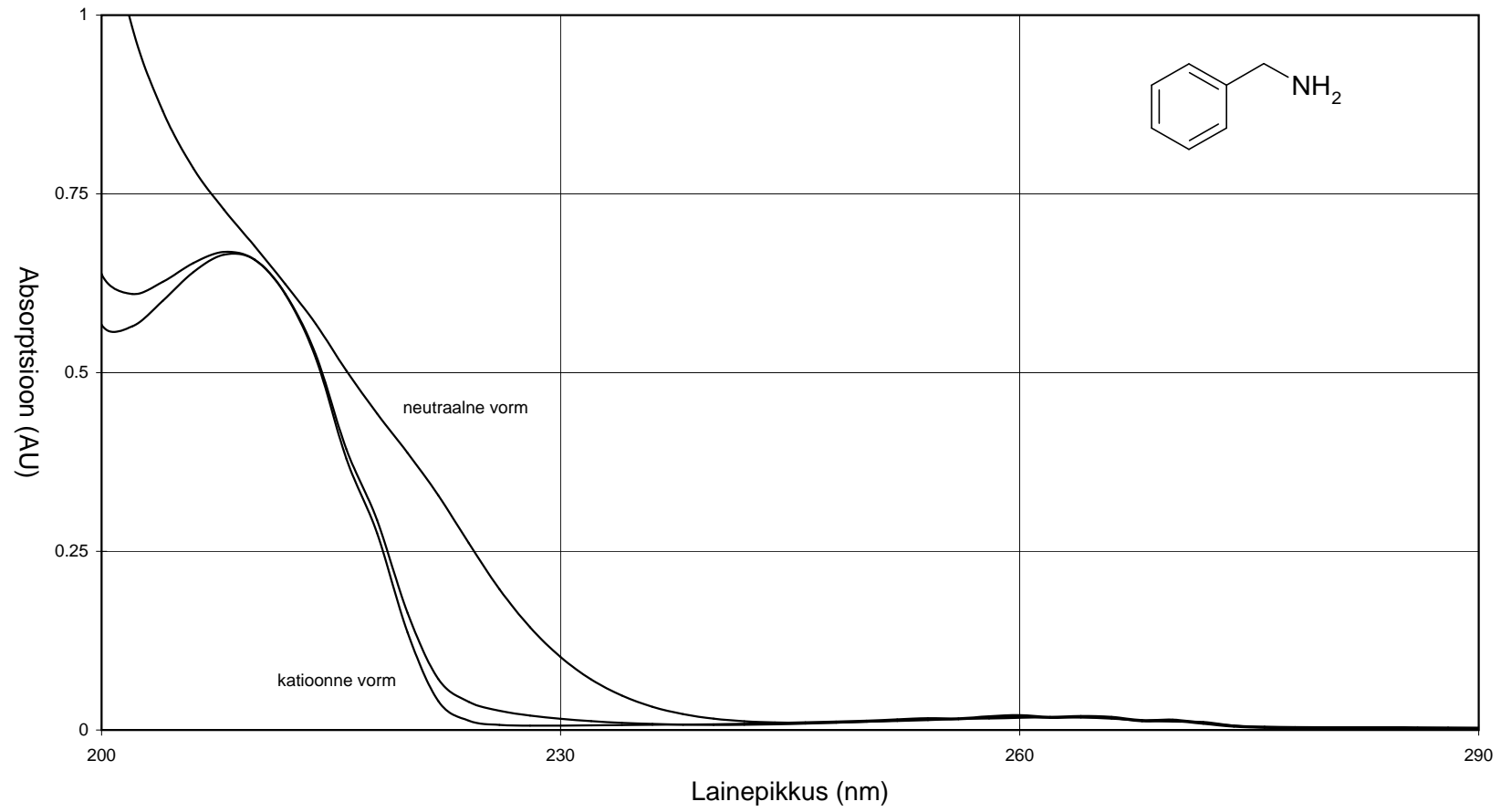
Lisa A43



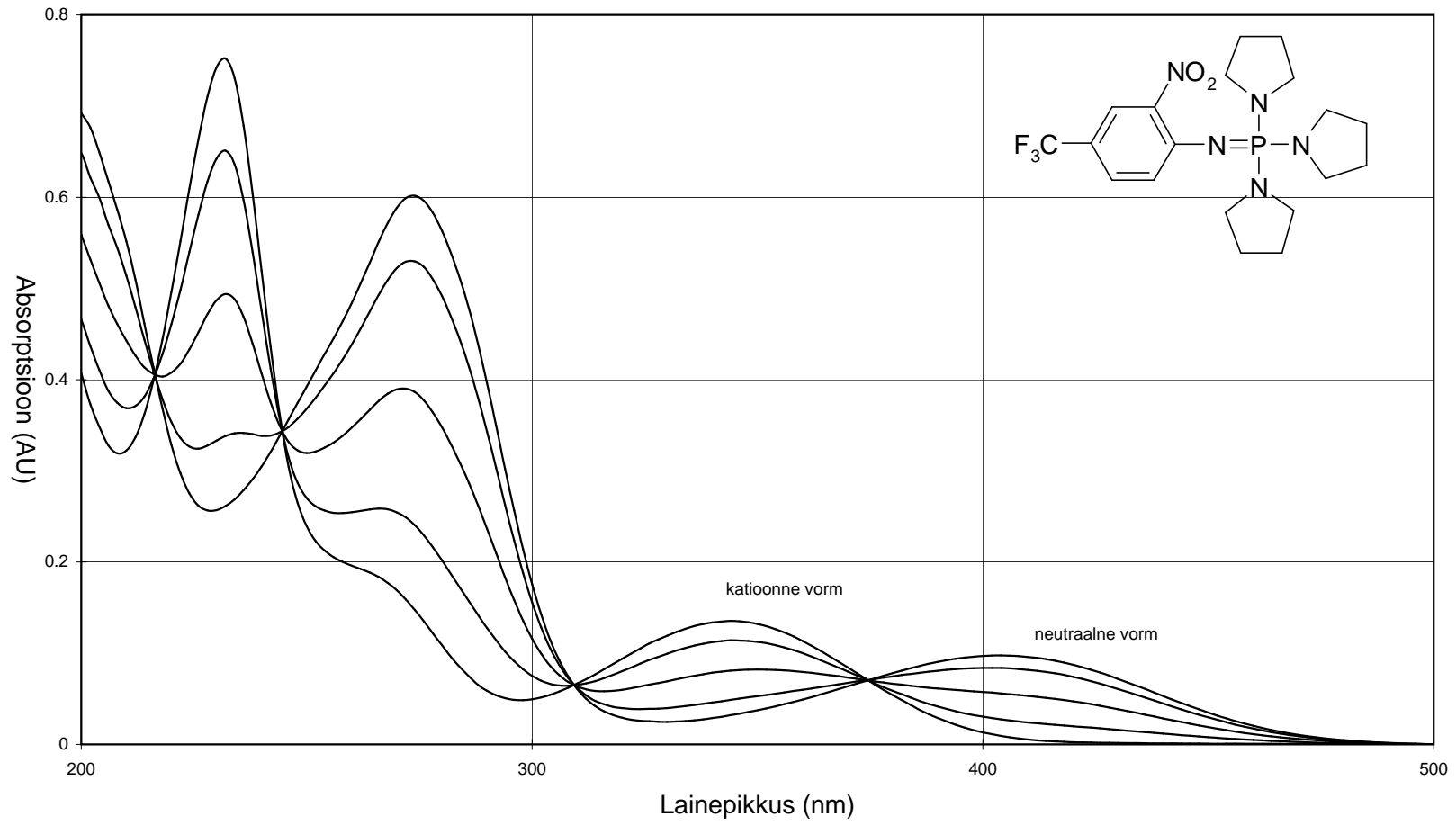
Lisa A44



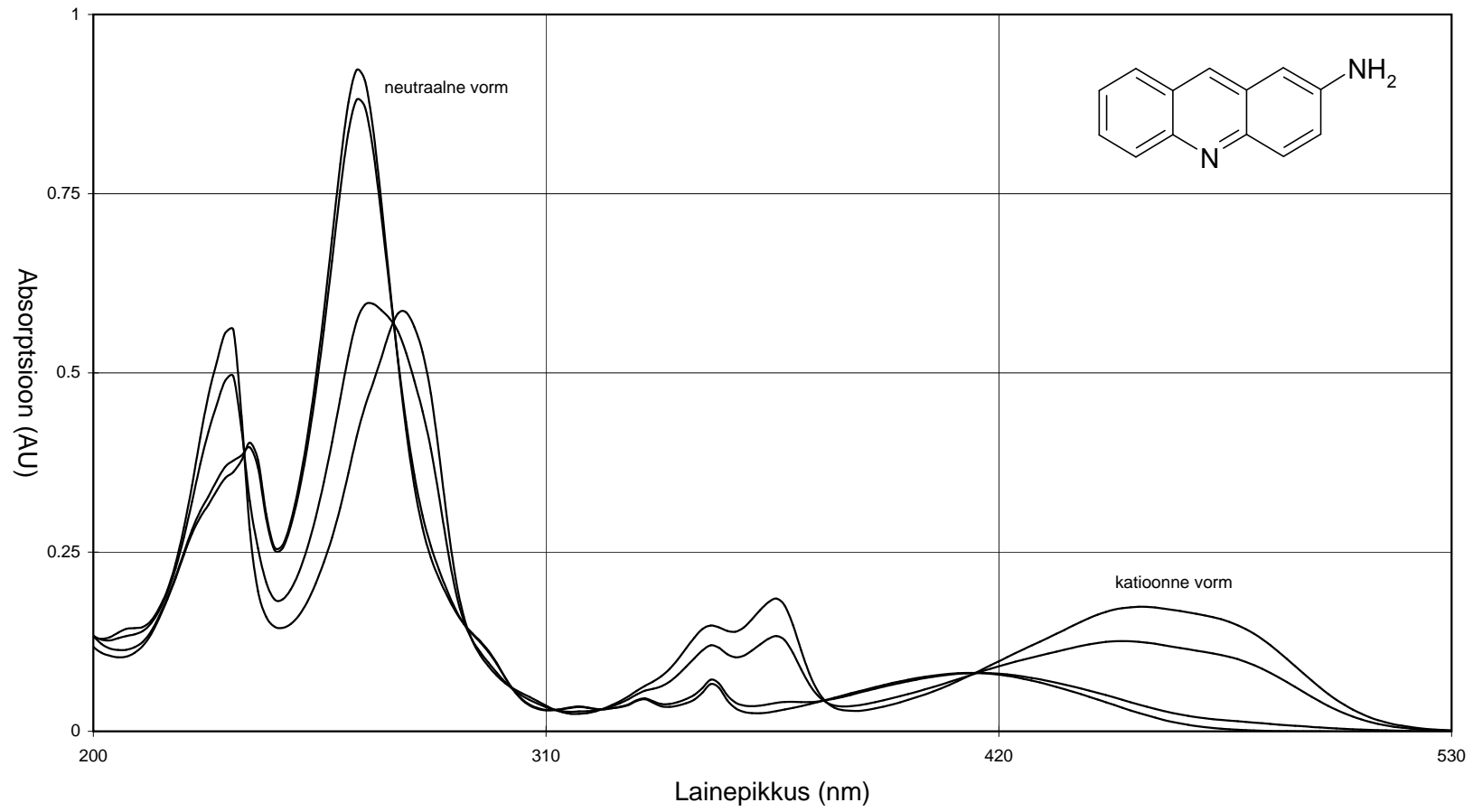
Lisa A45



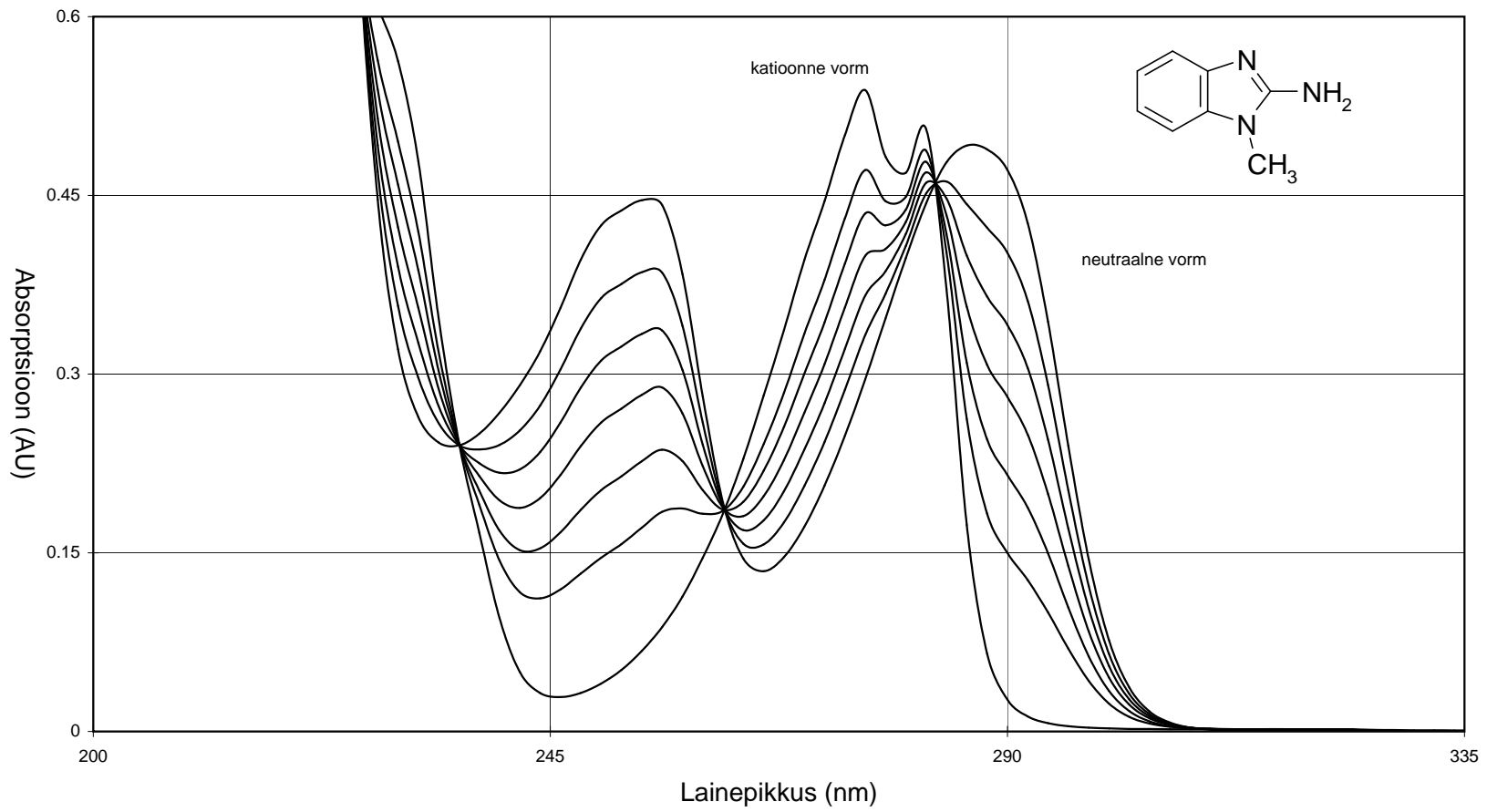
Lisa A46



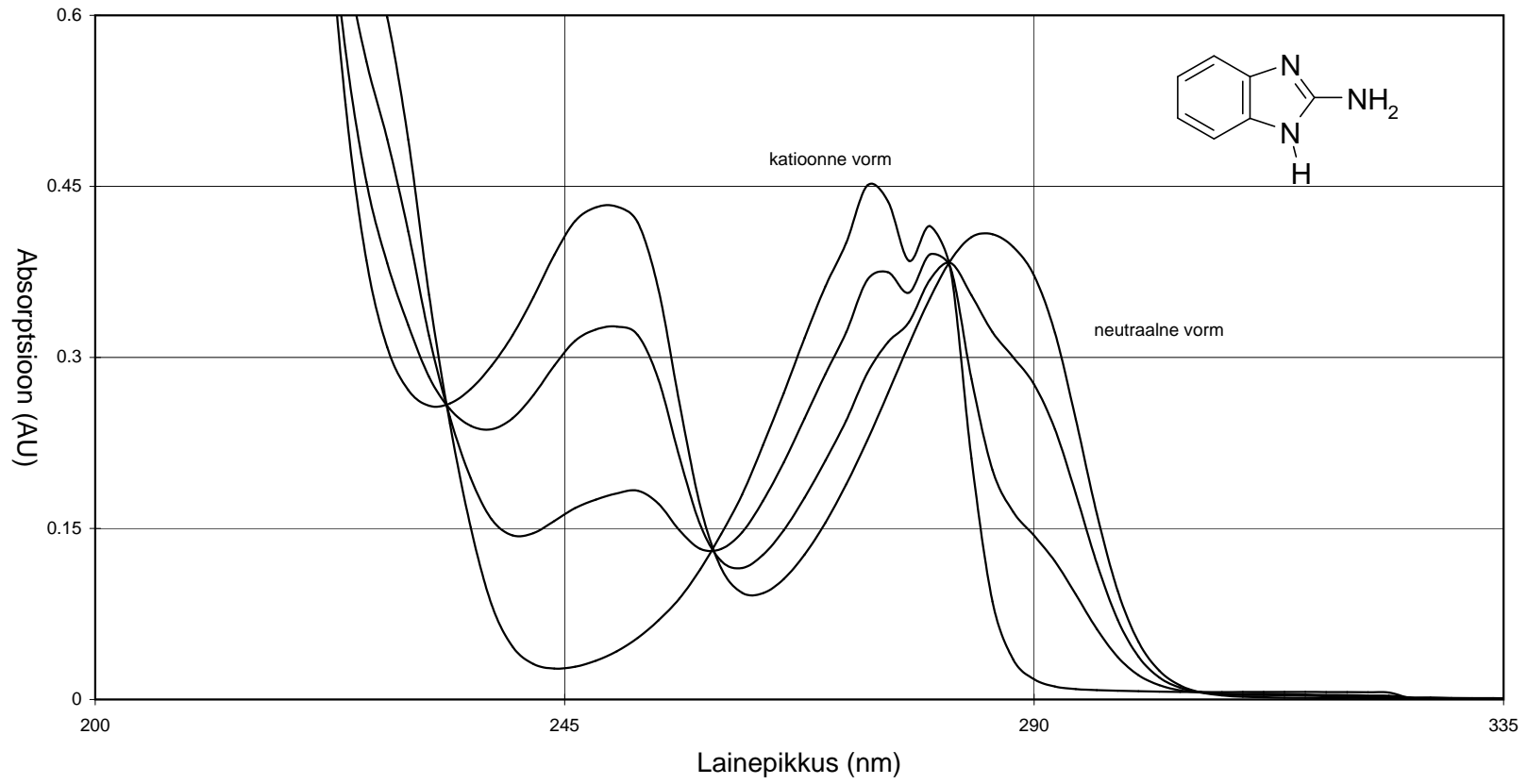
Lisa A47



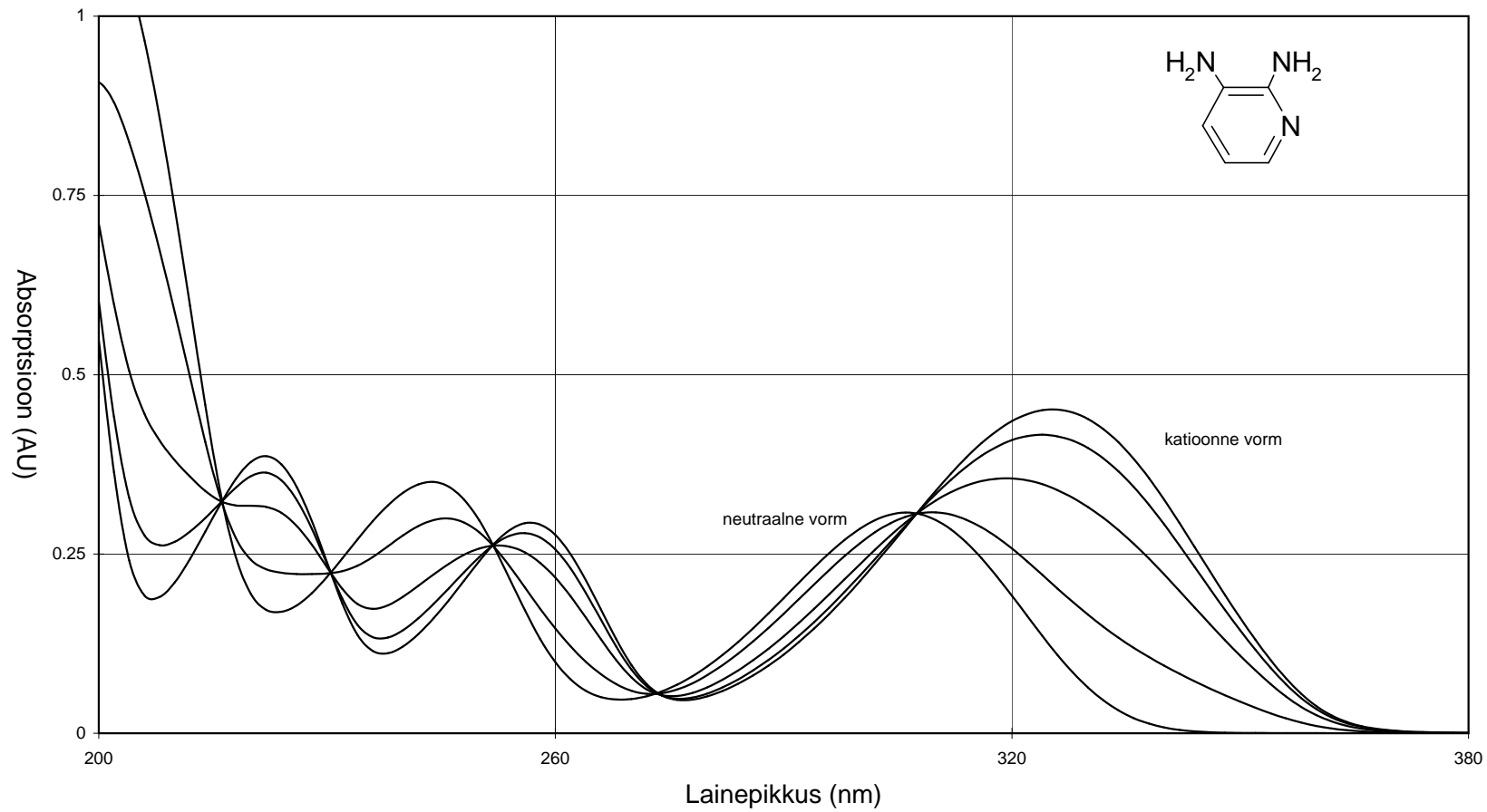
Lisa A48



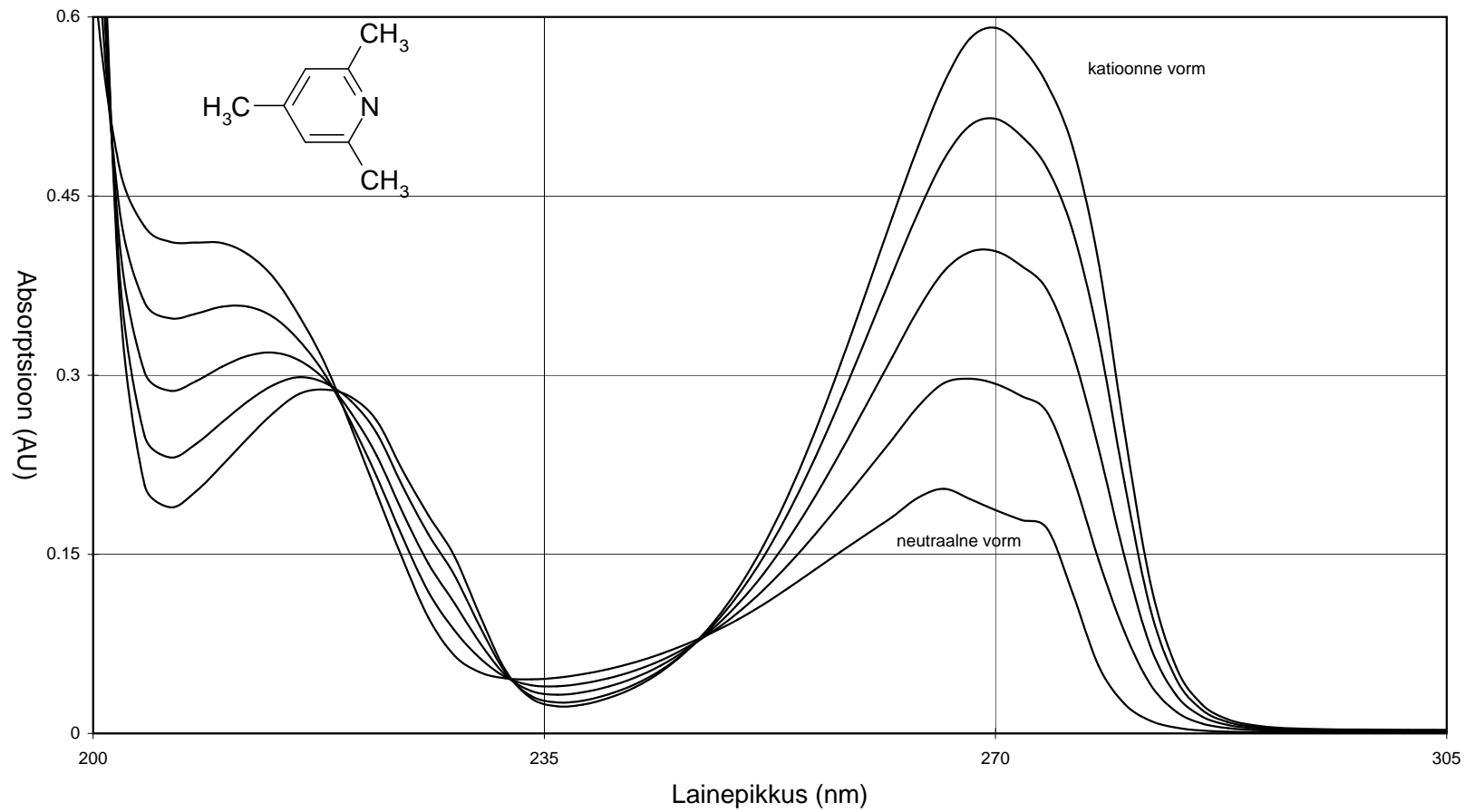
Lisa A49



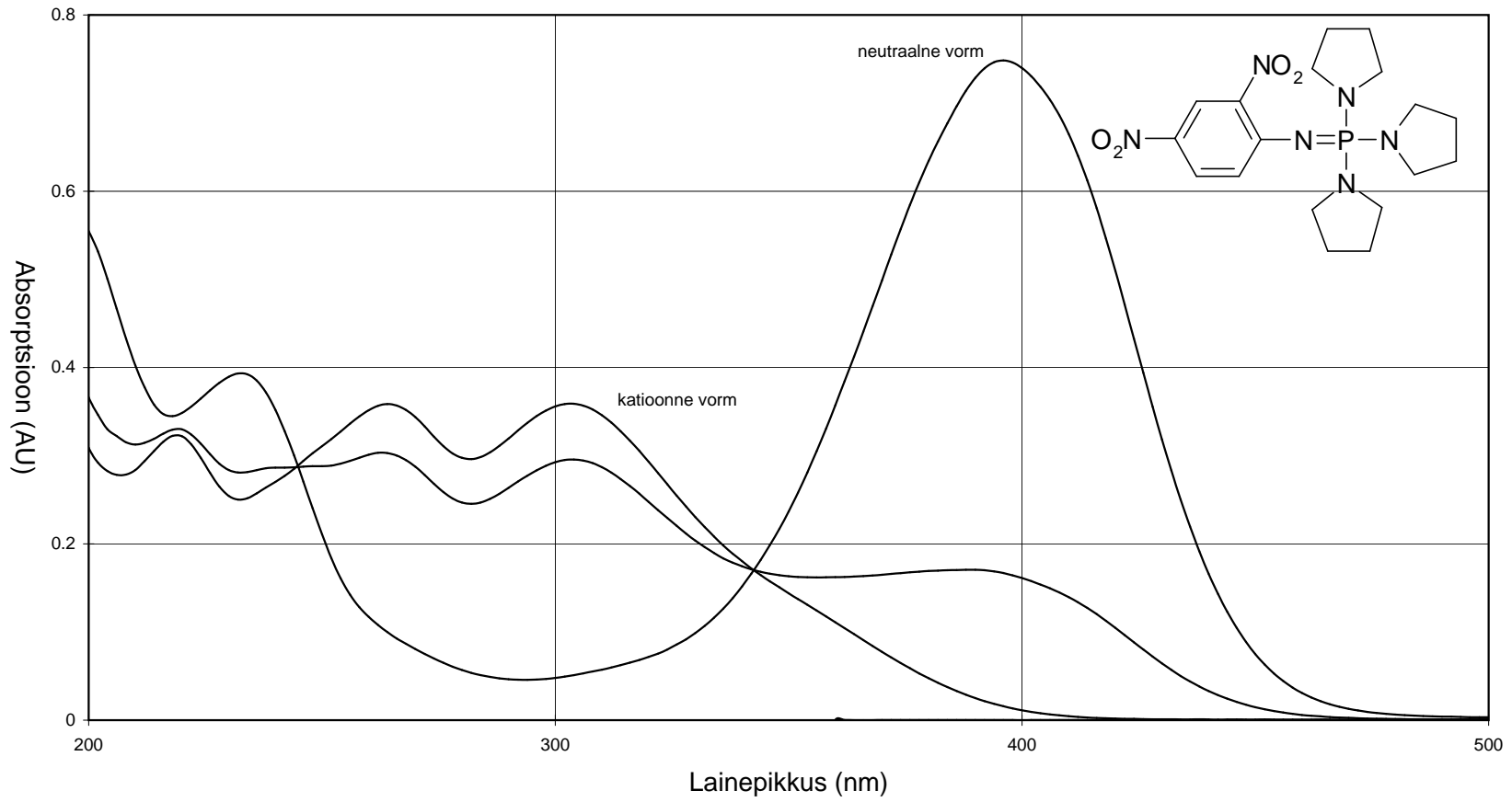
Lisa A50



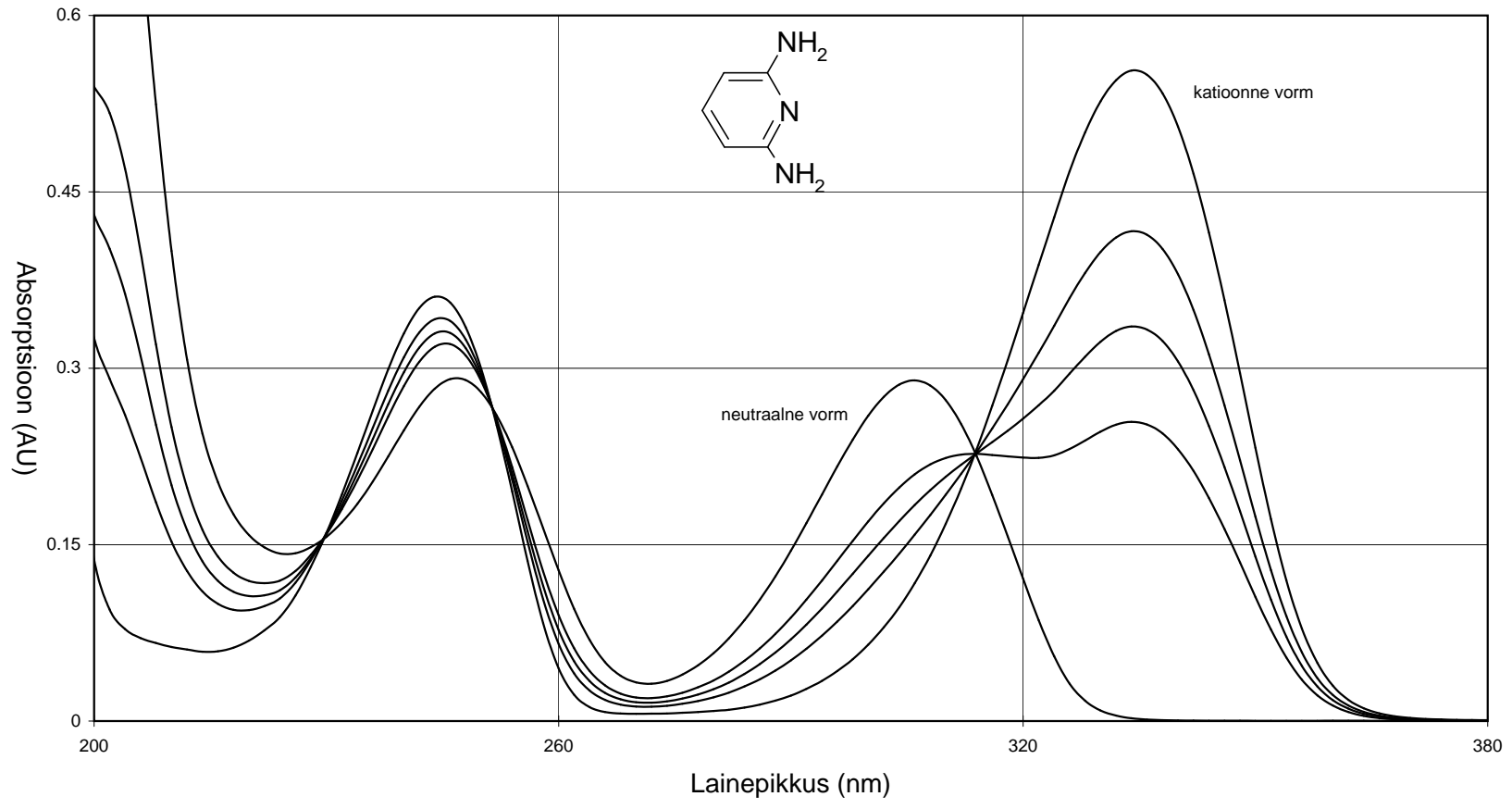
Lisa A51



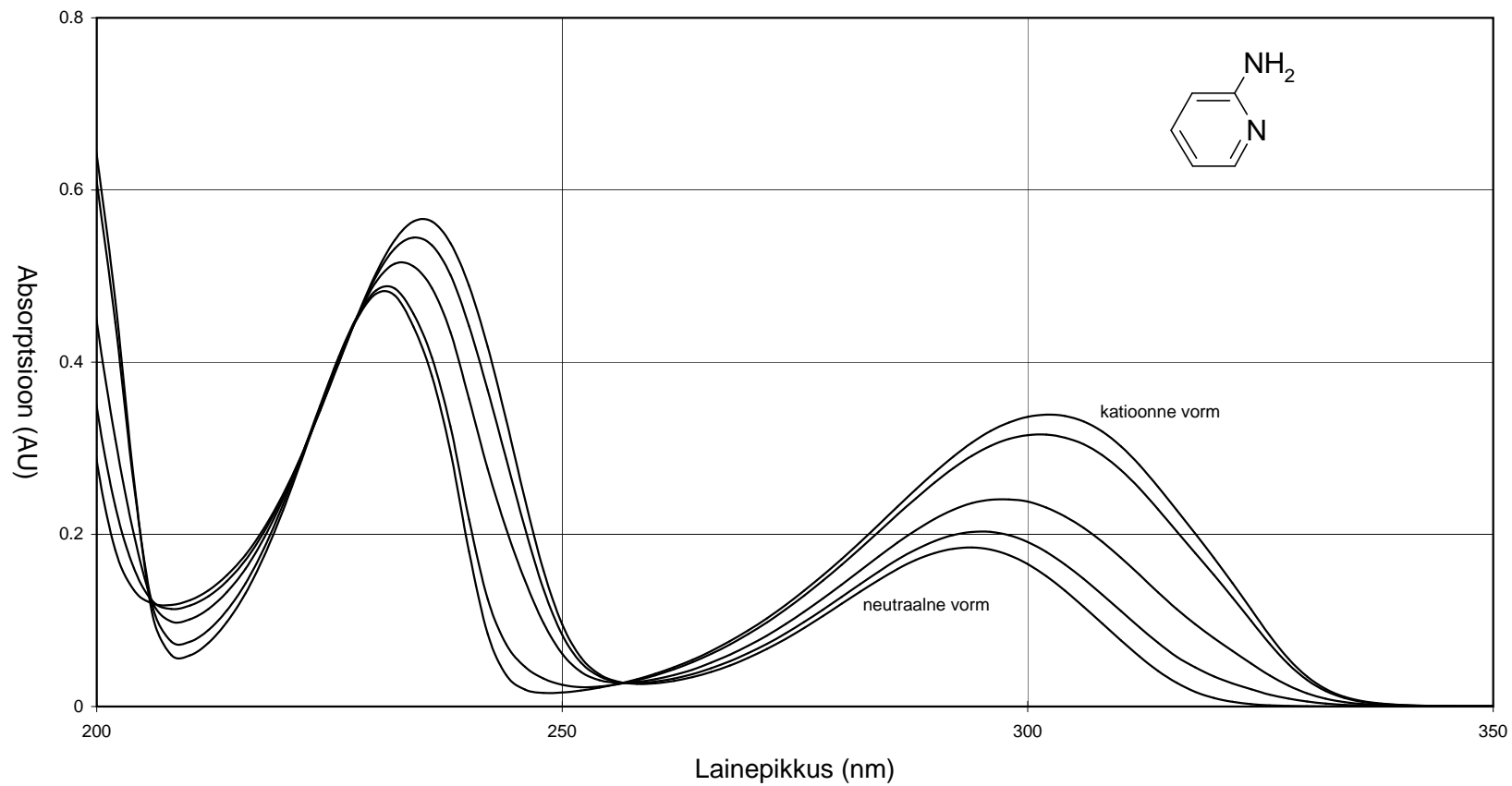
Lisa A52



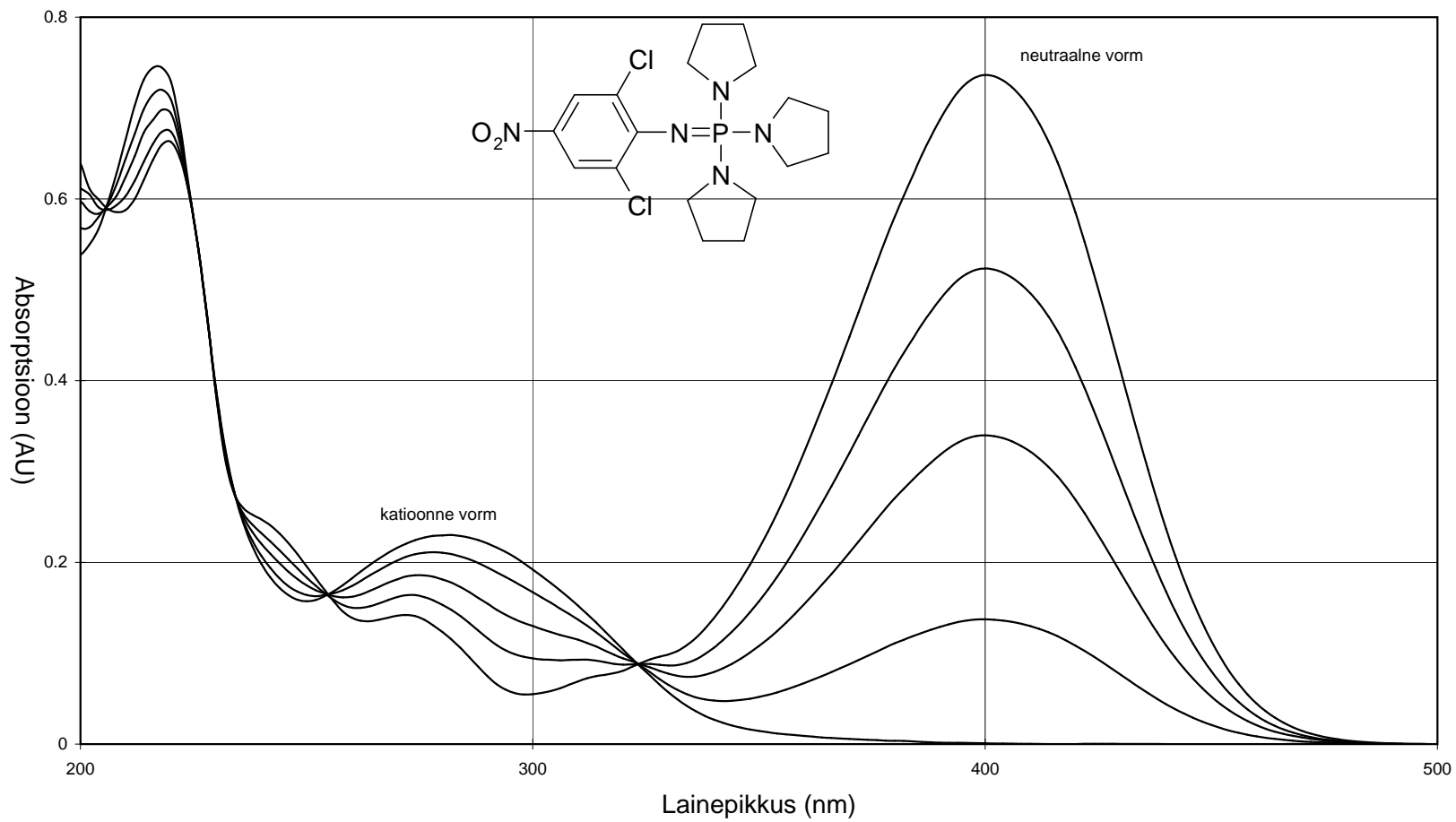
Lisa A53



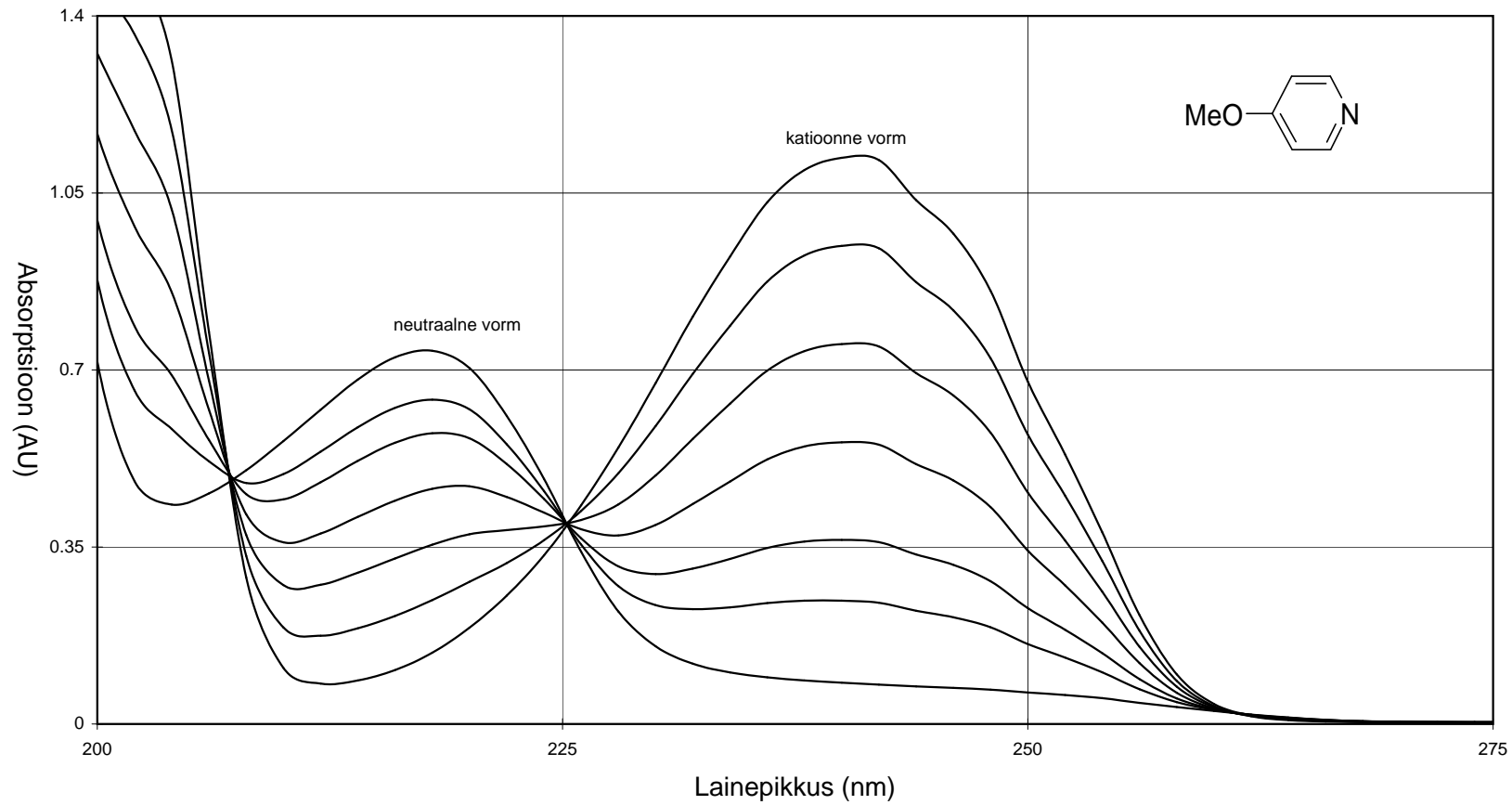
Lisa A54



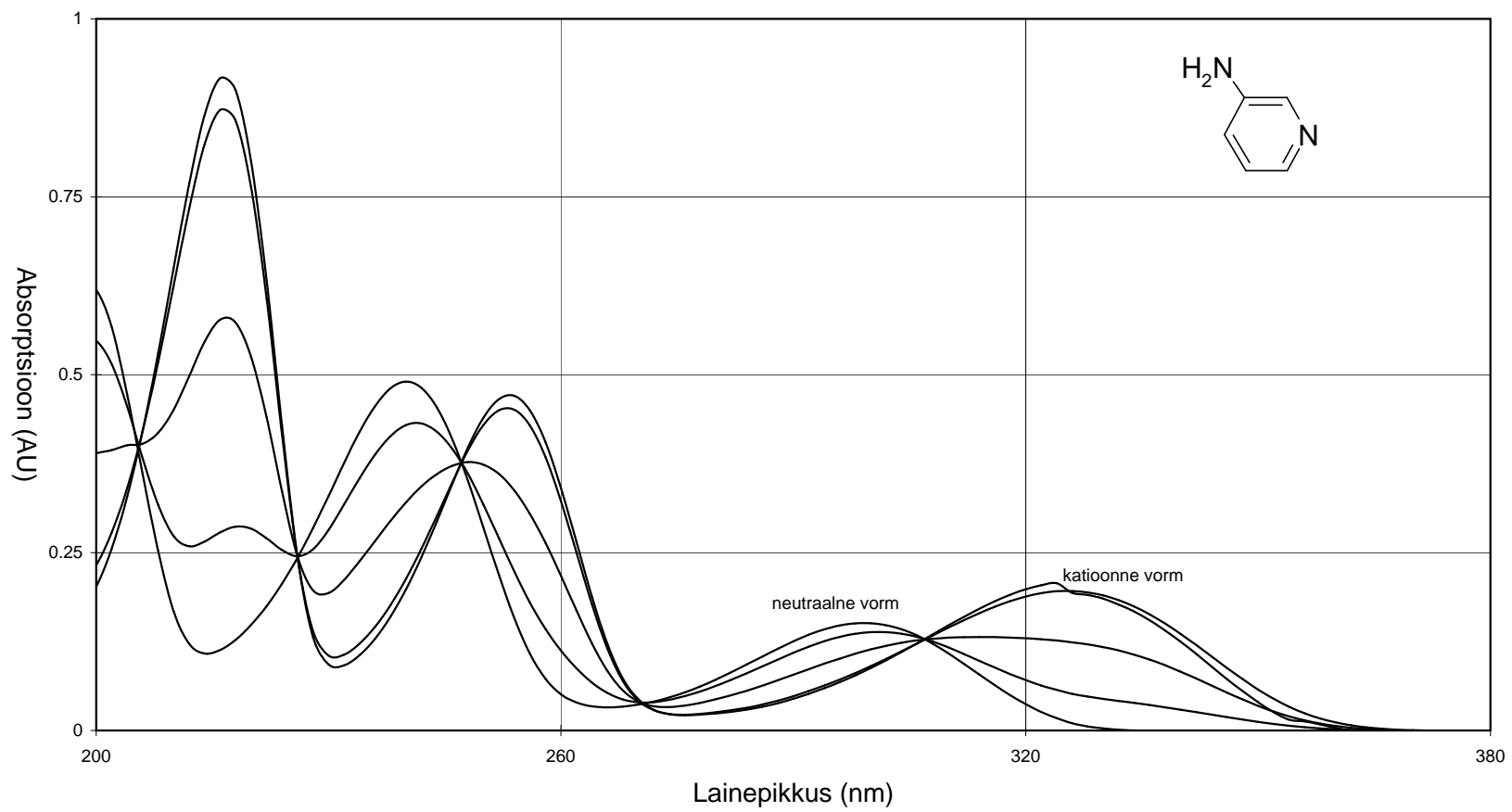
Lisa A55



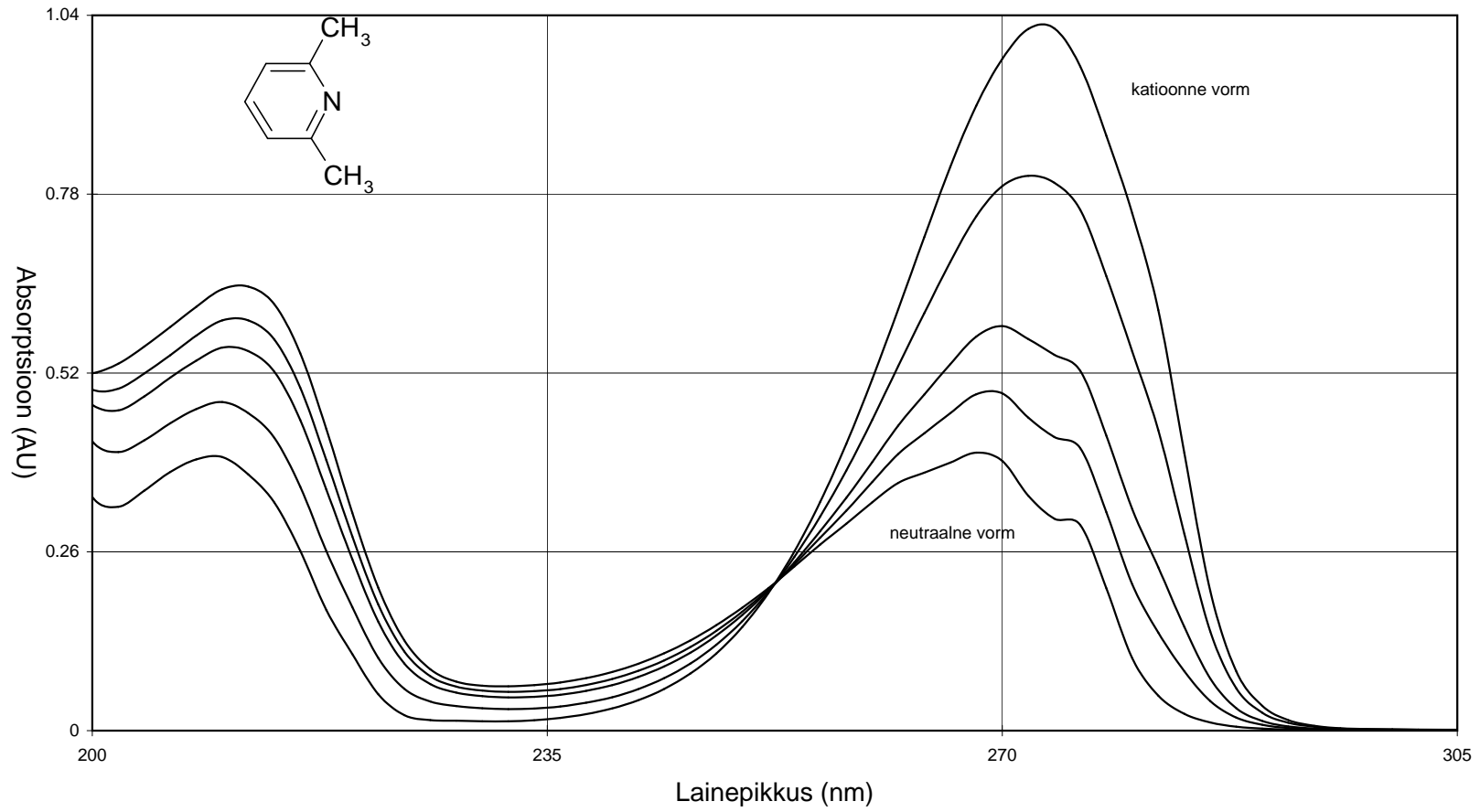
Lisa A56



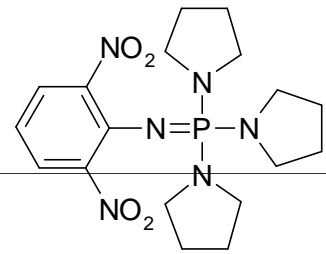
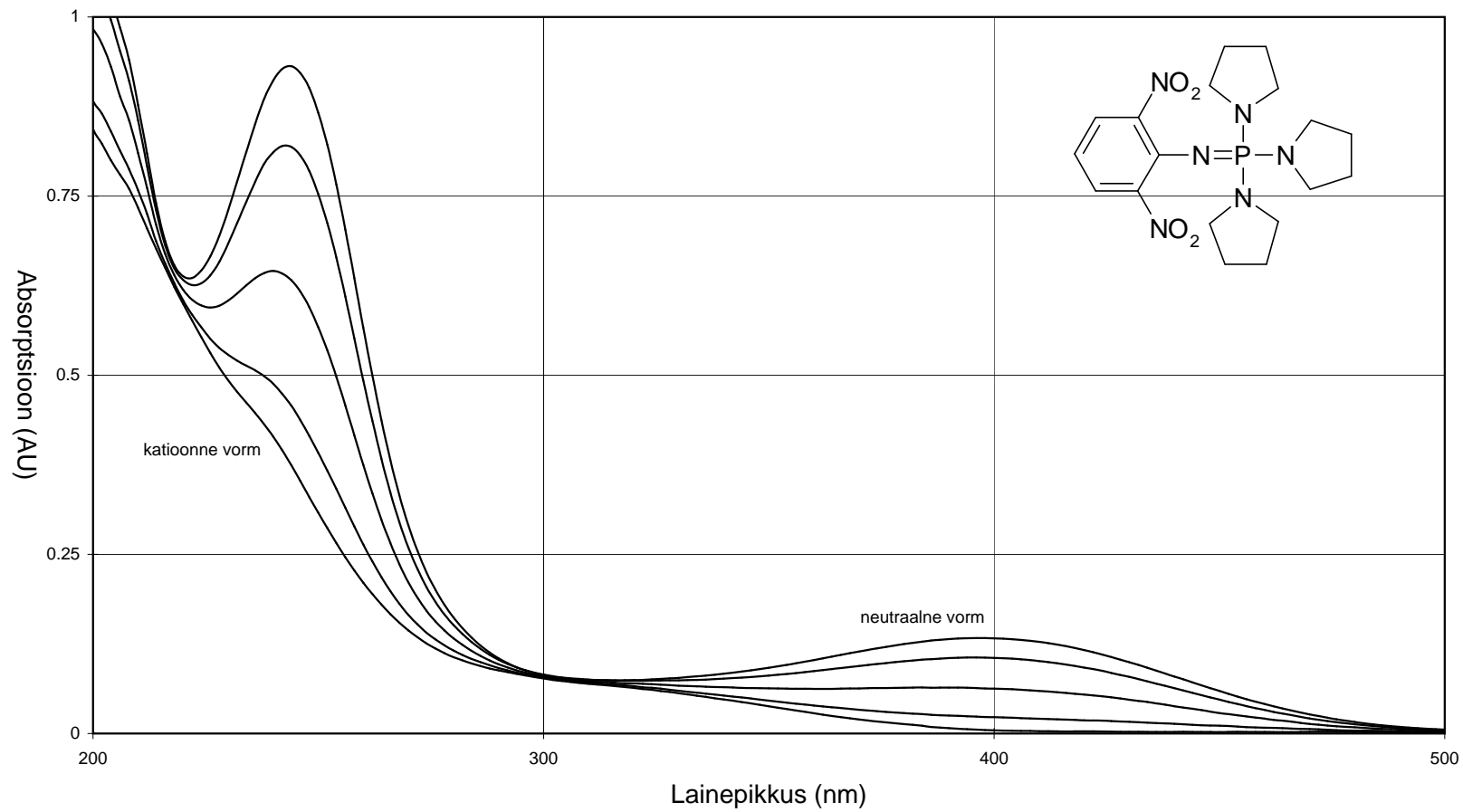
Lisa A57

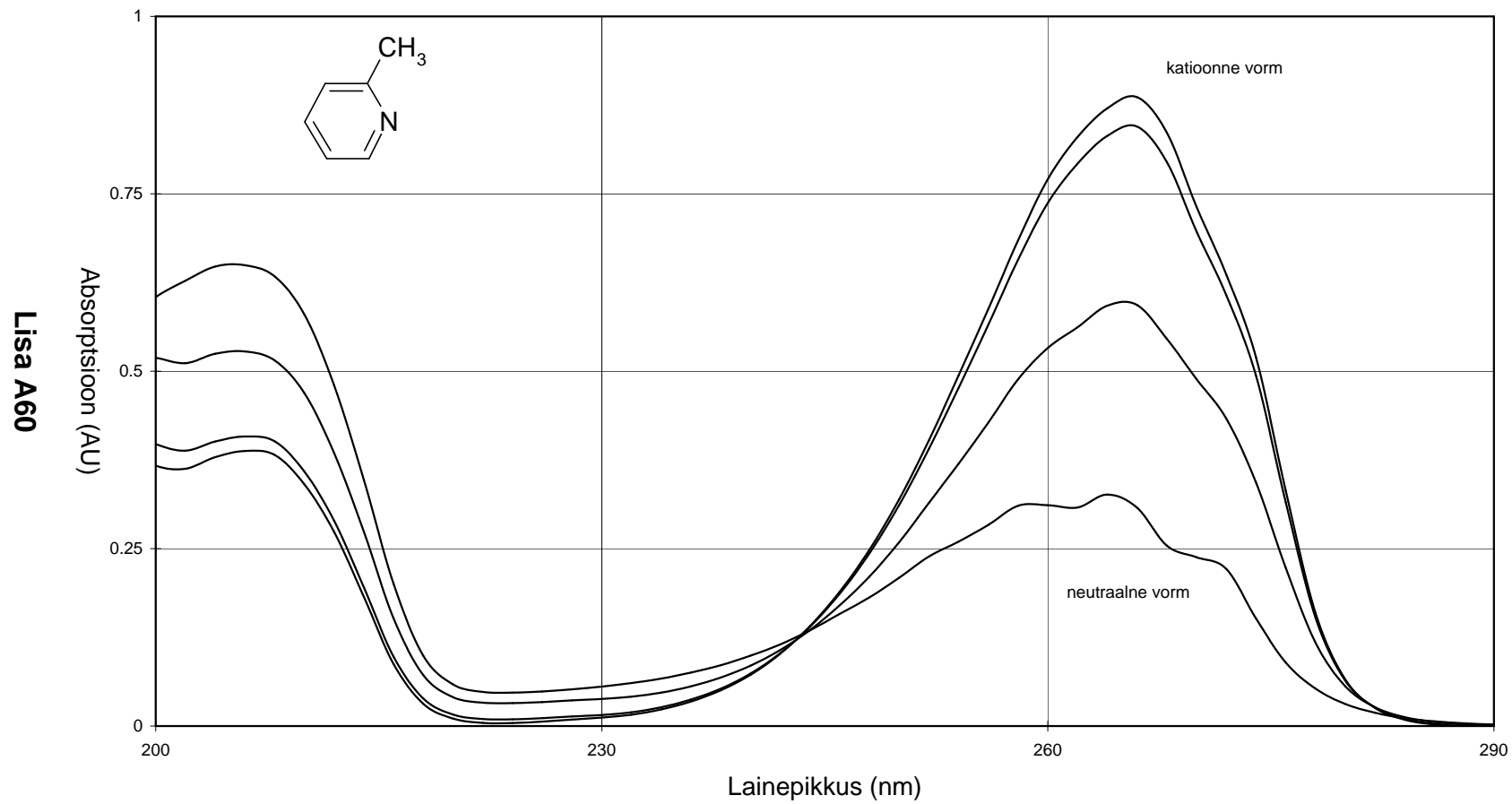


Lisa A58

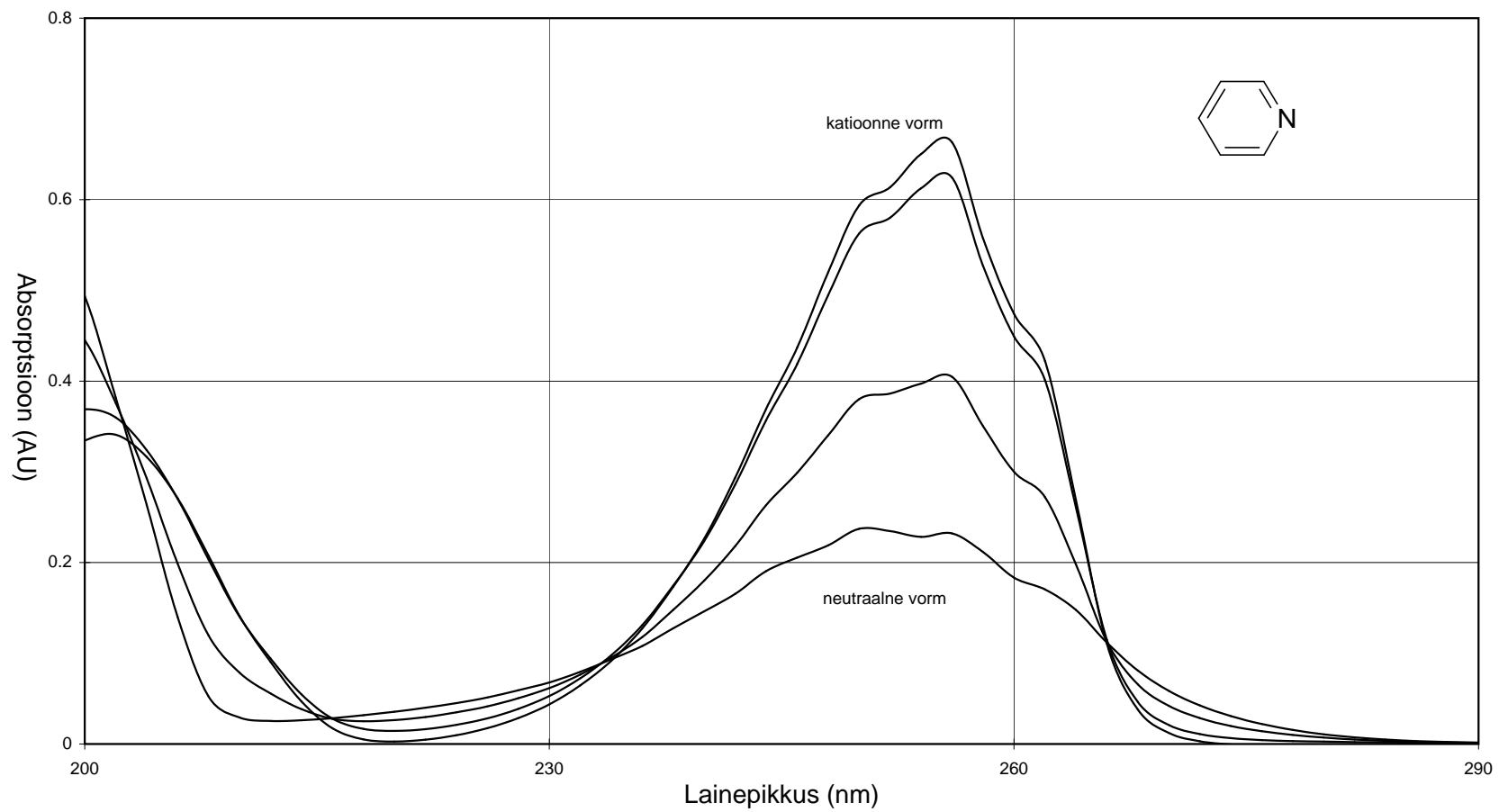


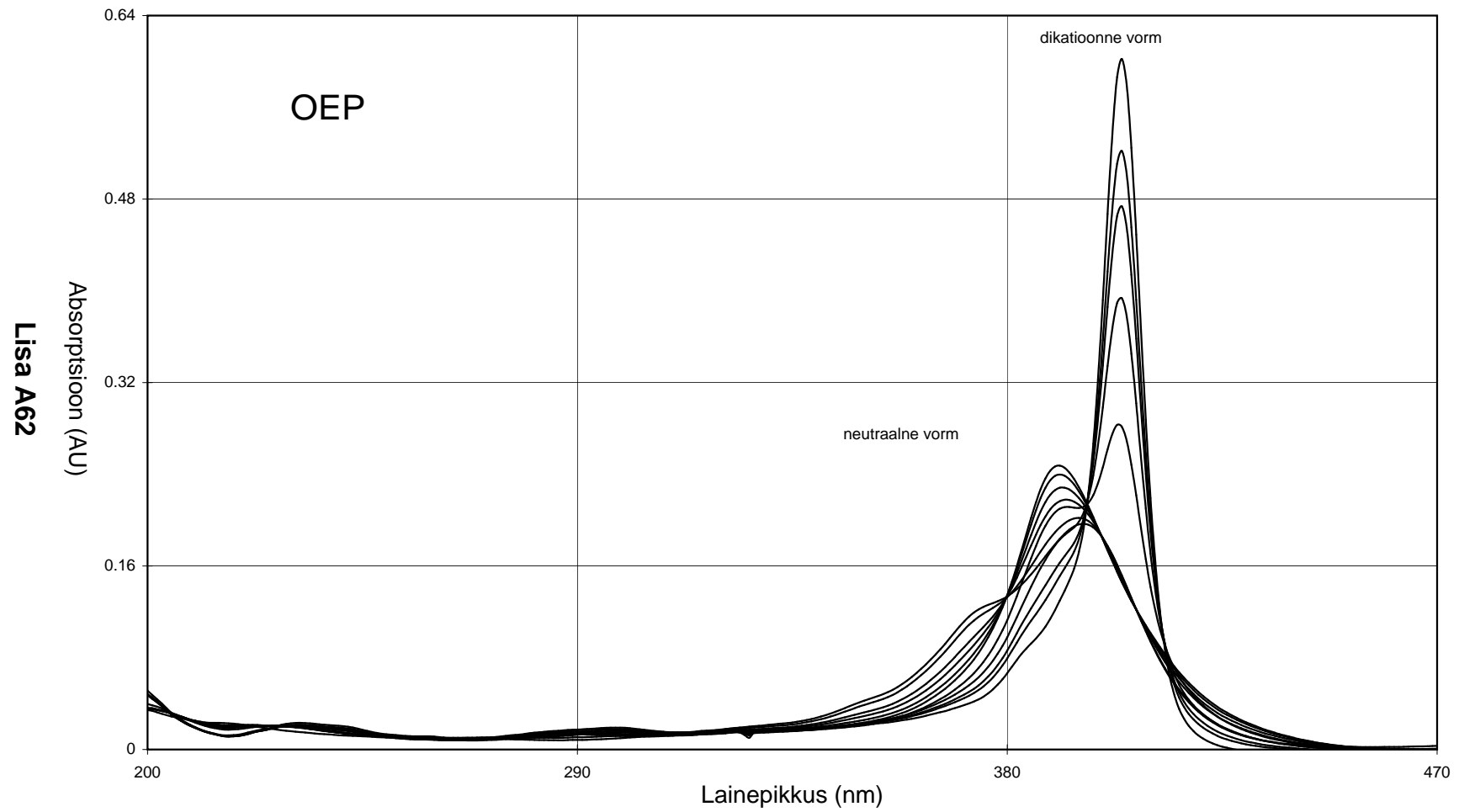
Lisa A59



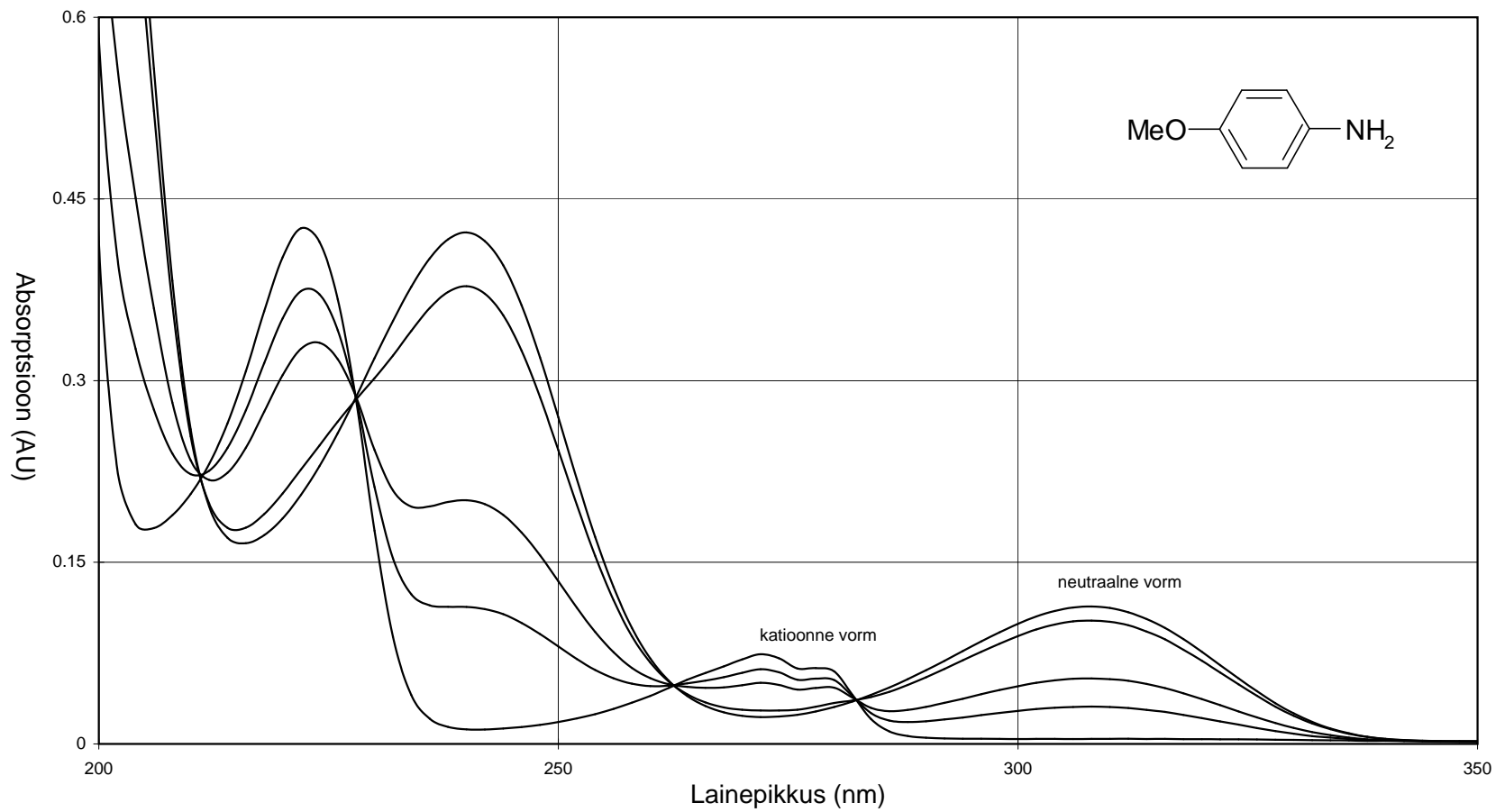


Lisa A61

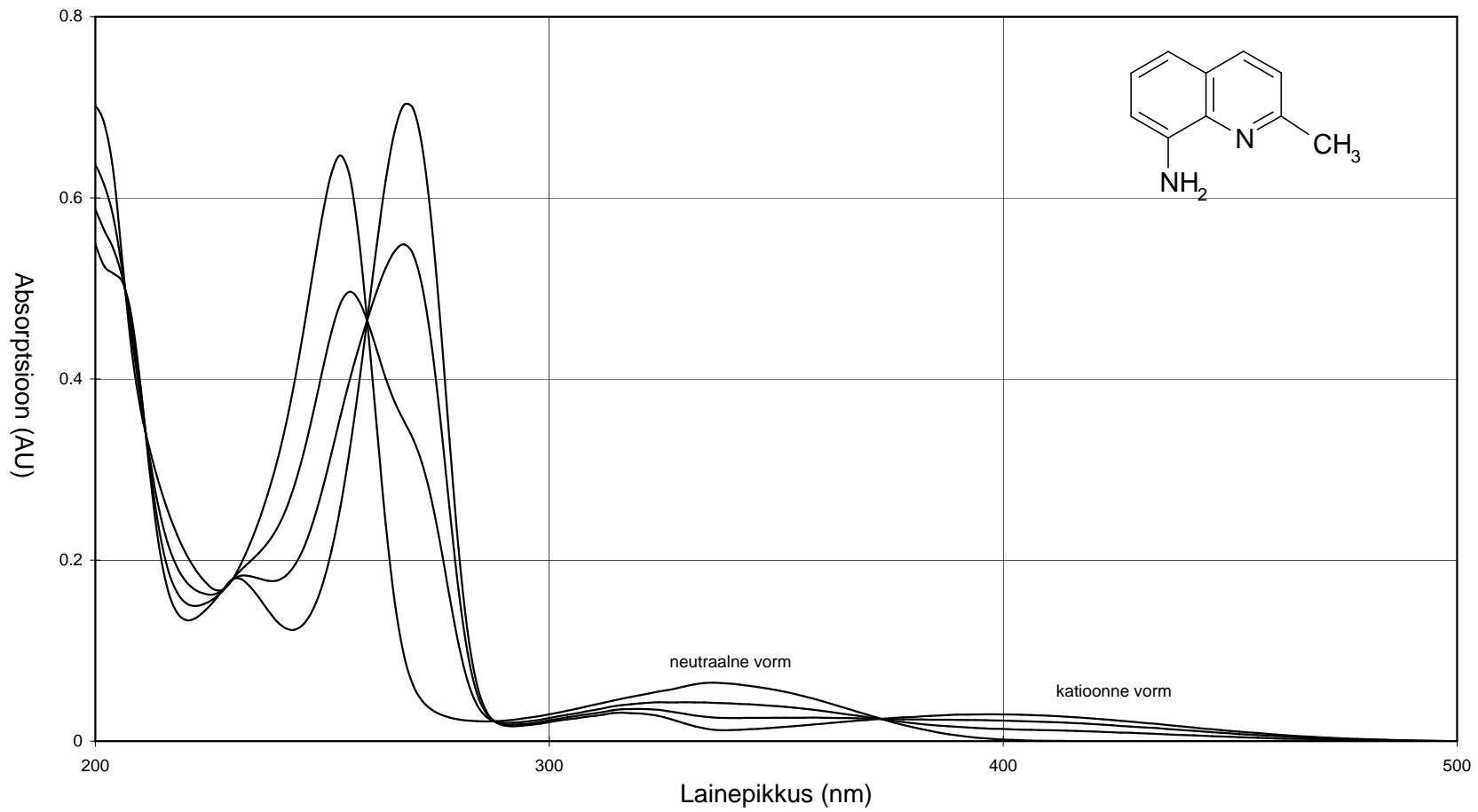




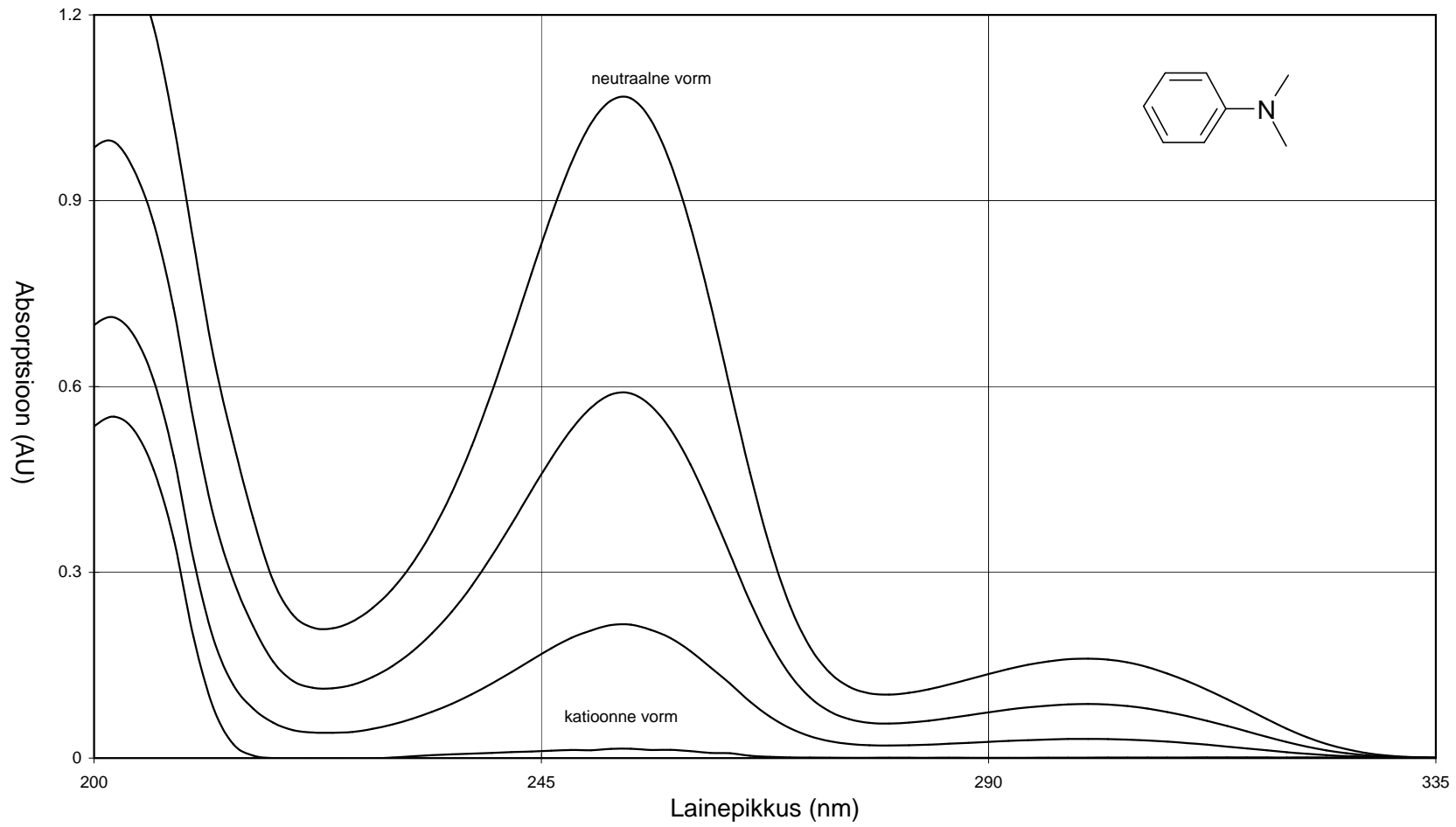
Lisa A63



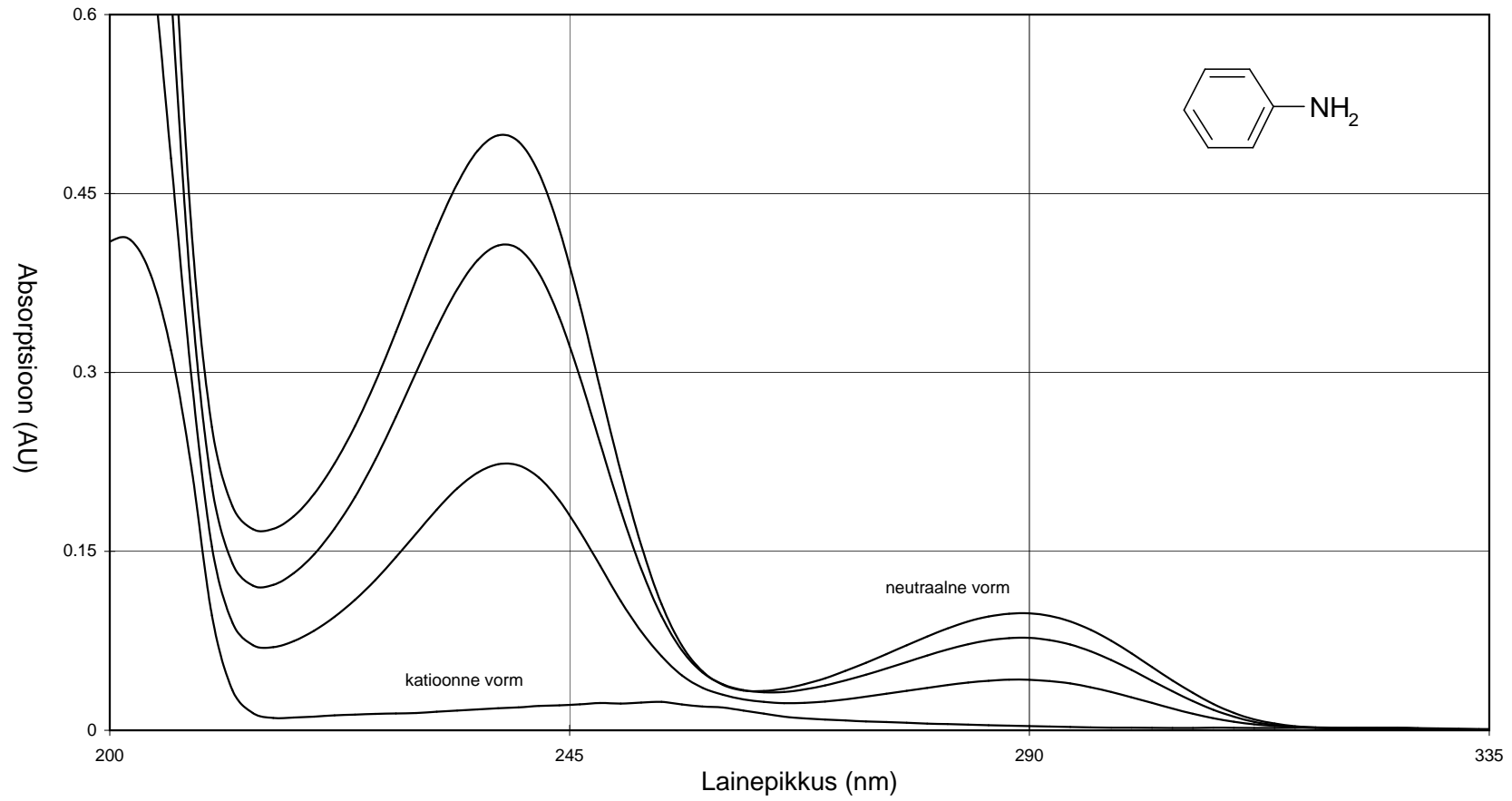
Lisa A64



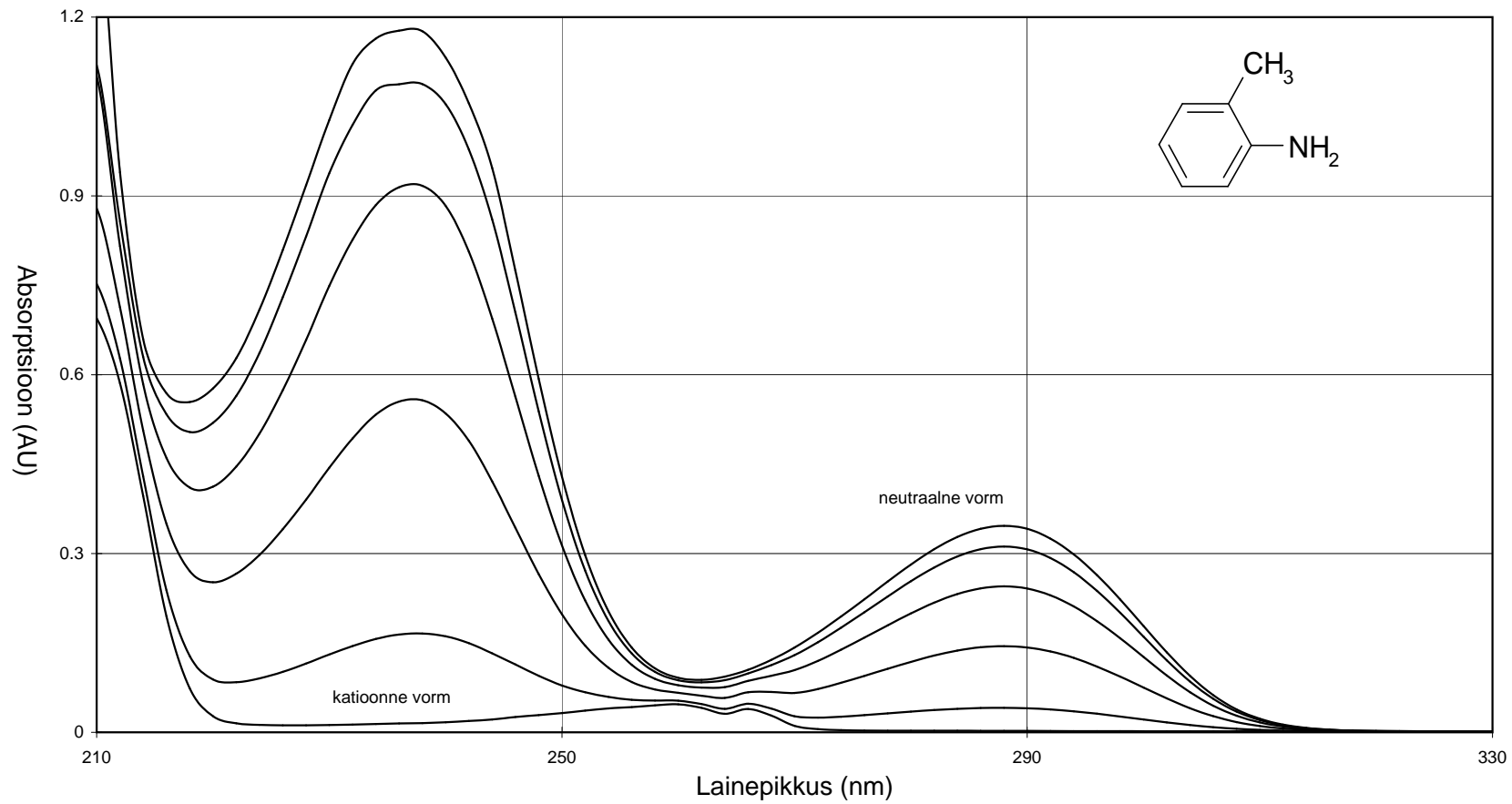
Lisa A65

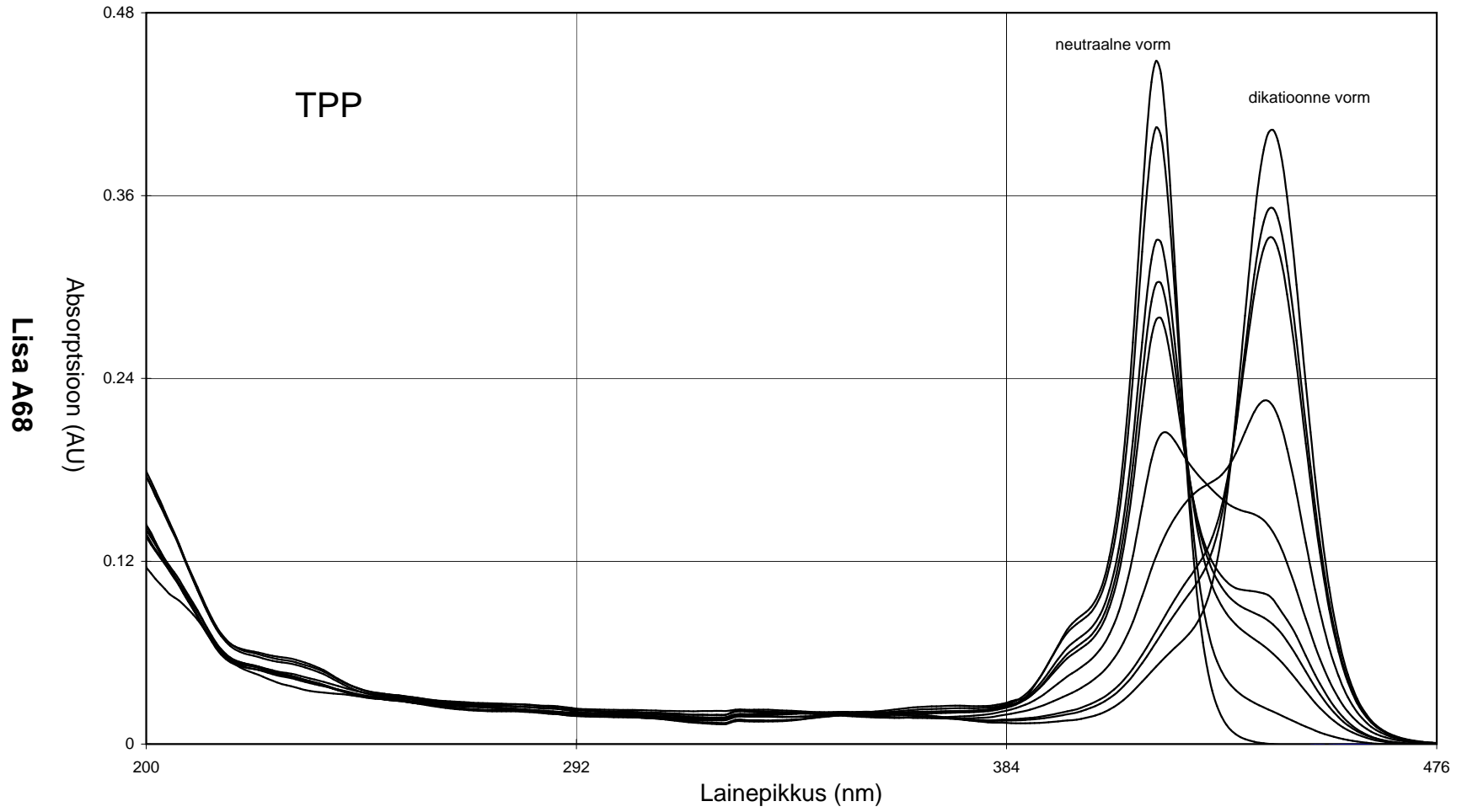


Lisa A66

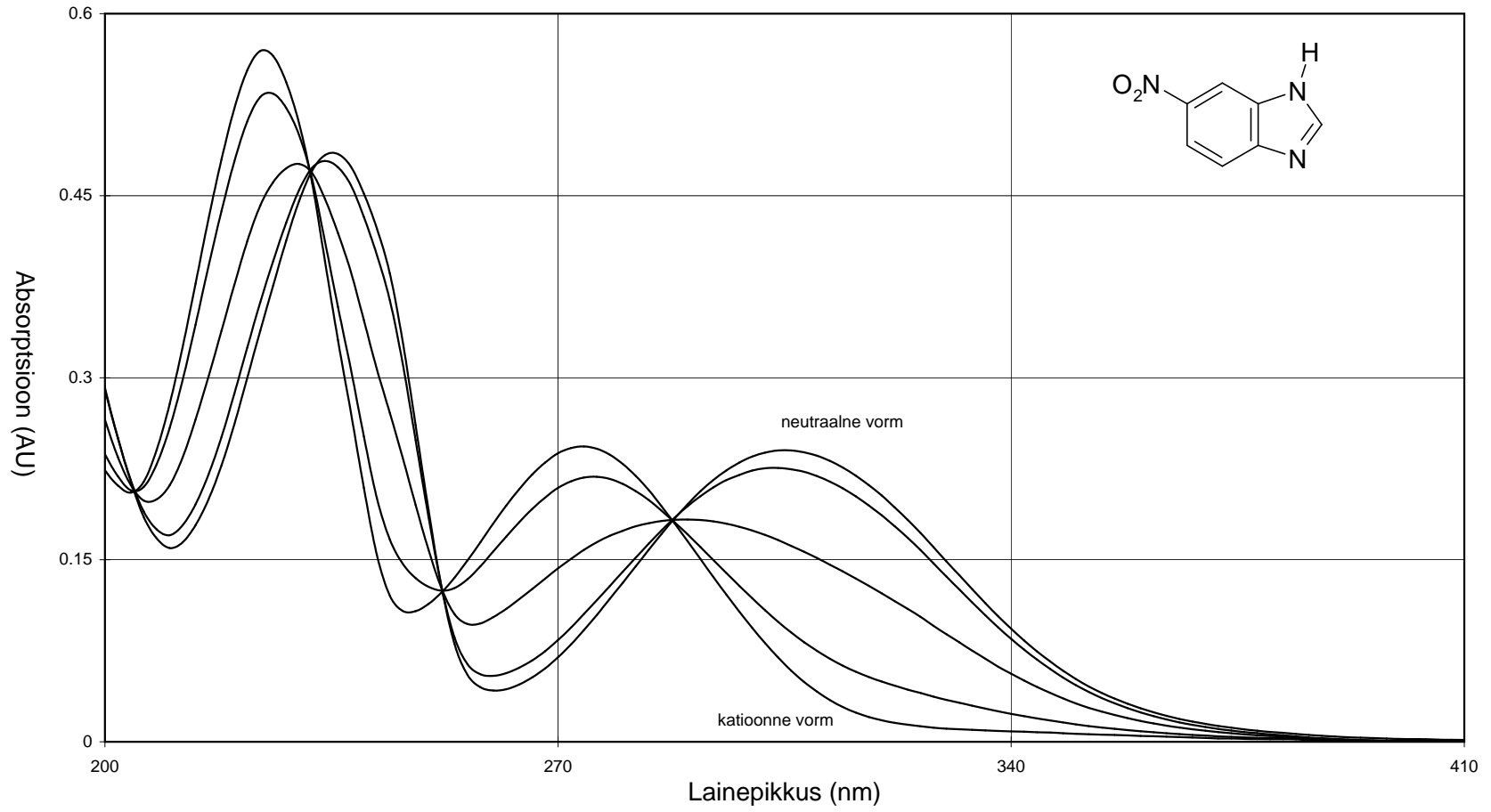


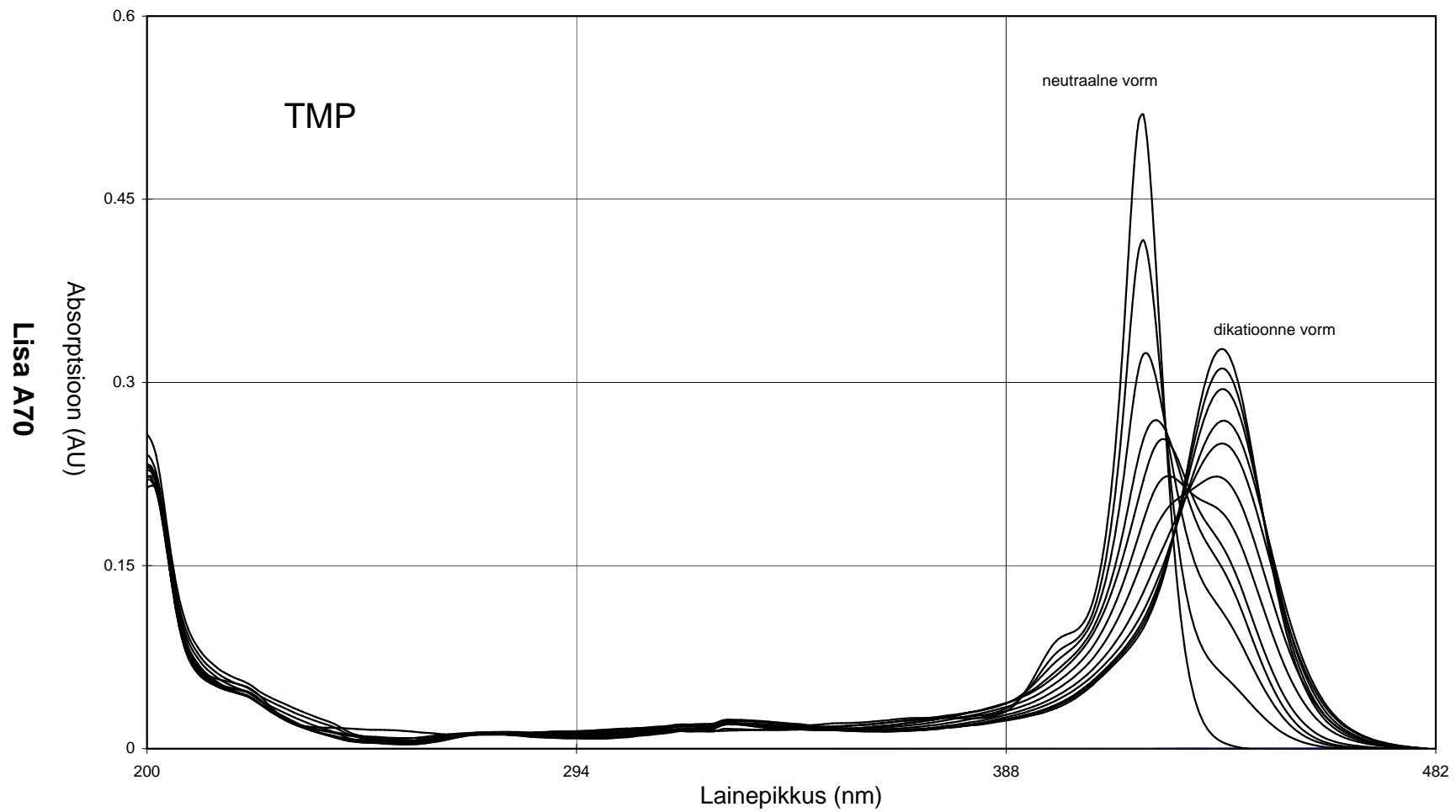
Lisa A67



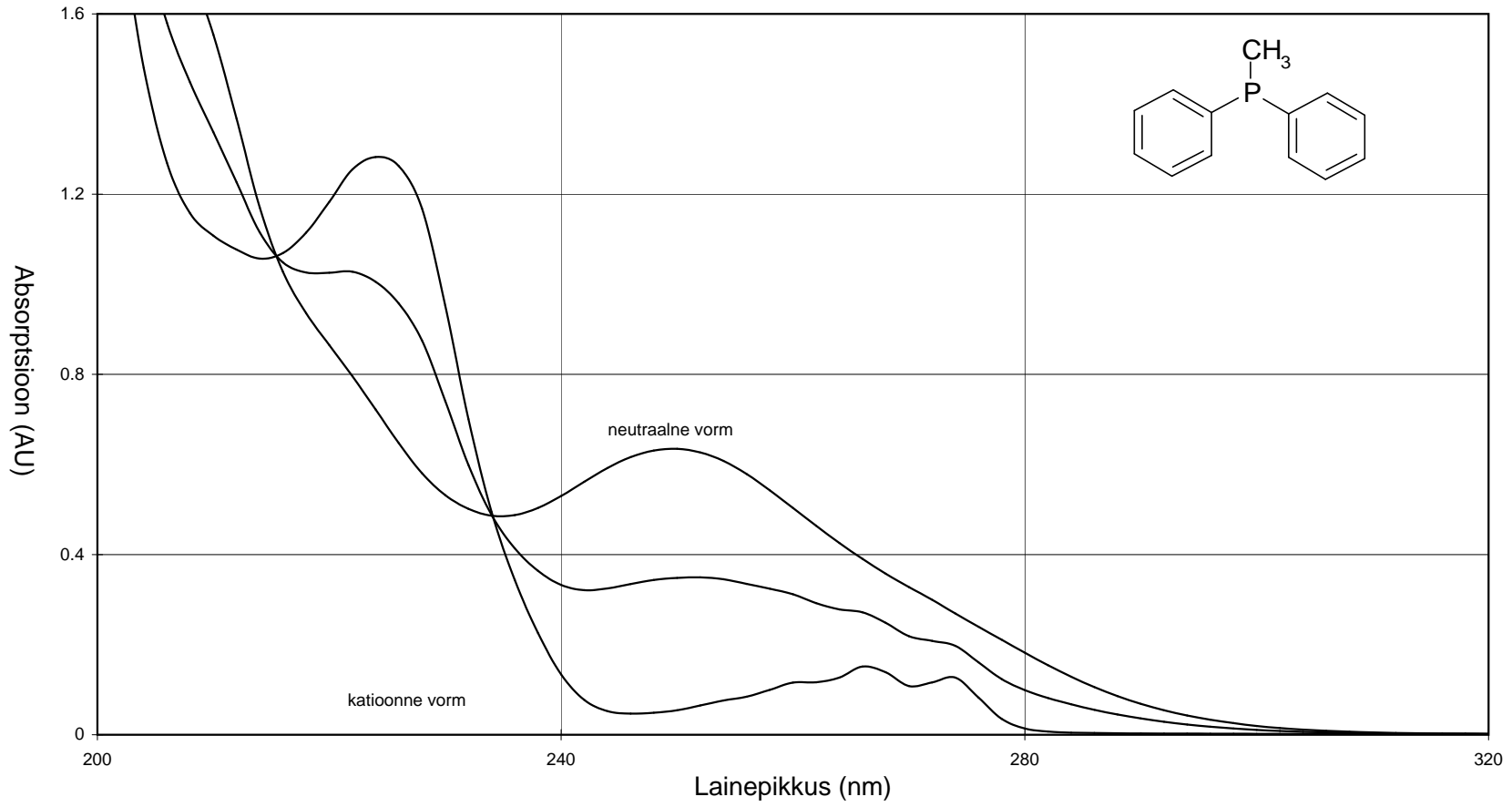


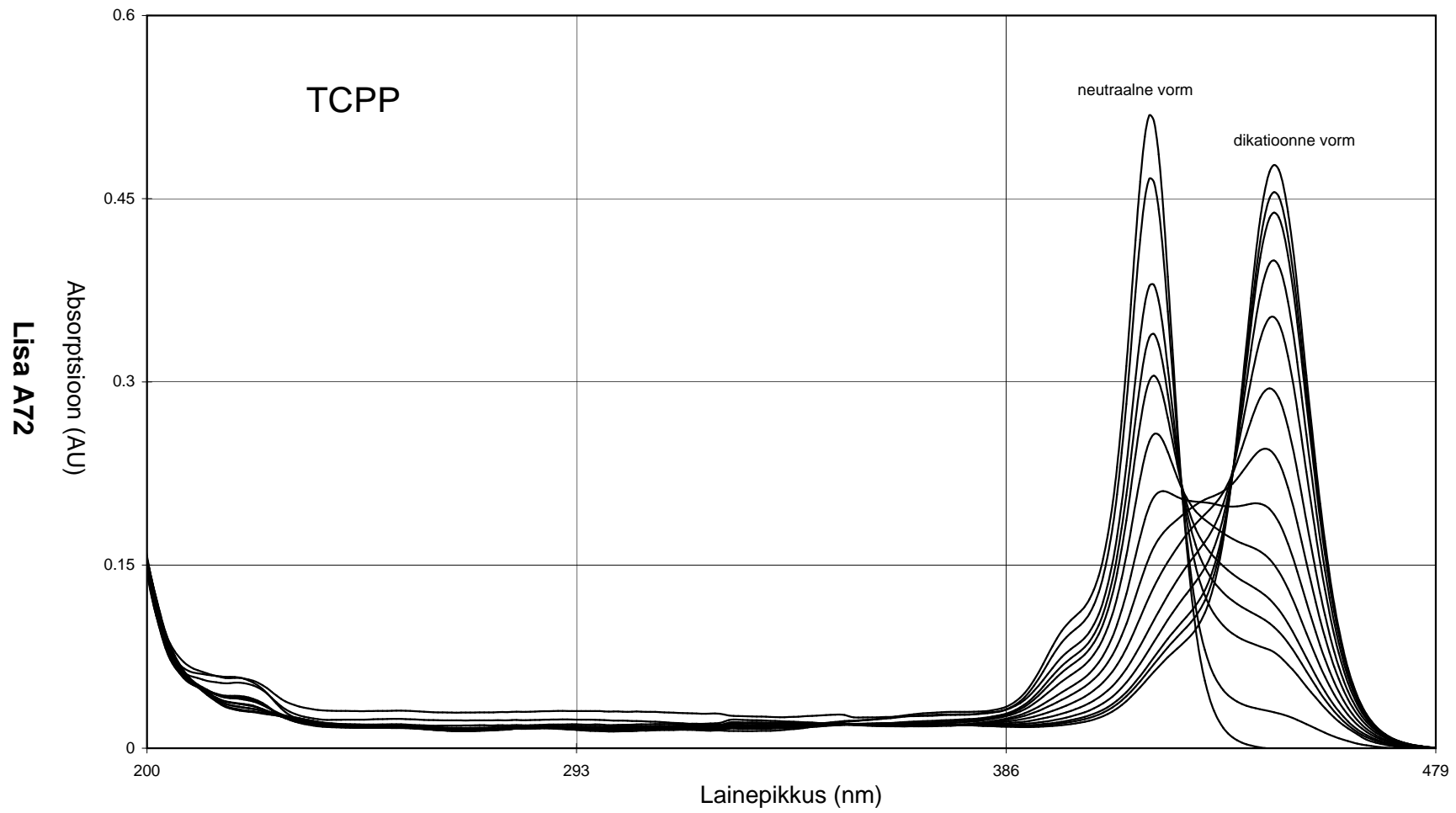
Lisa A69



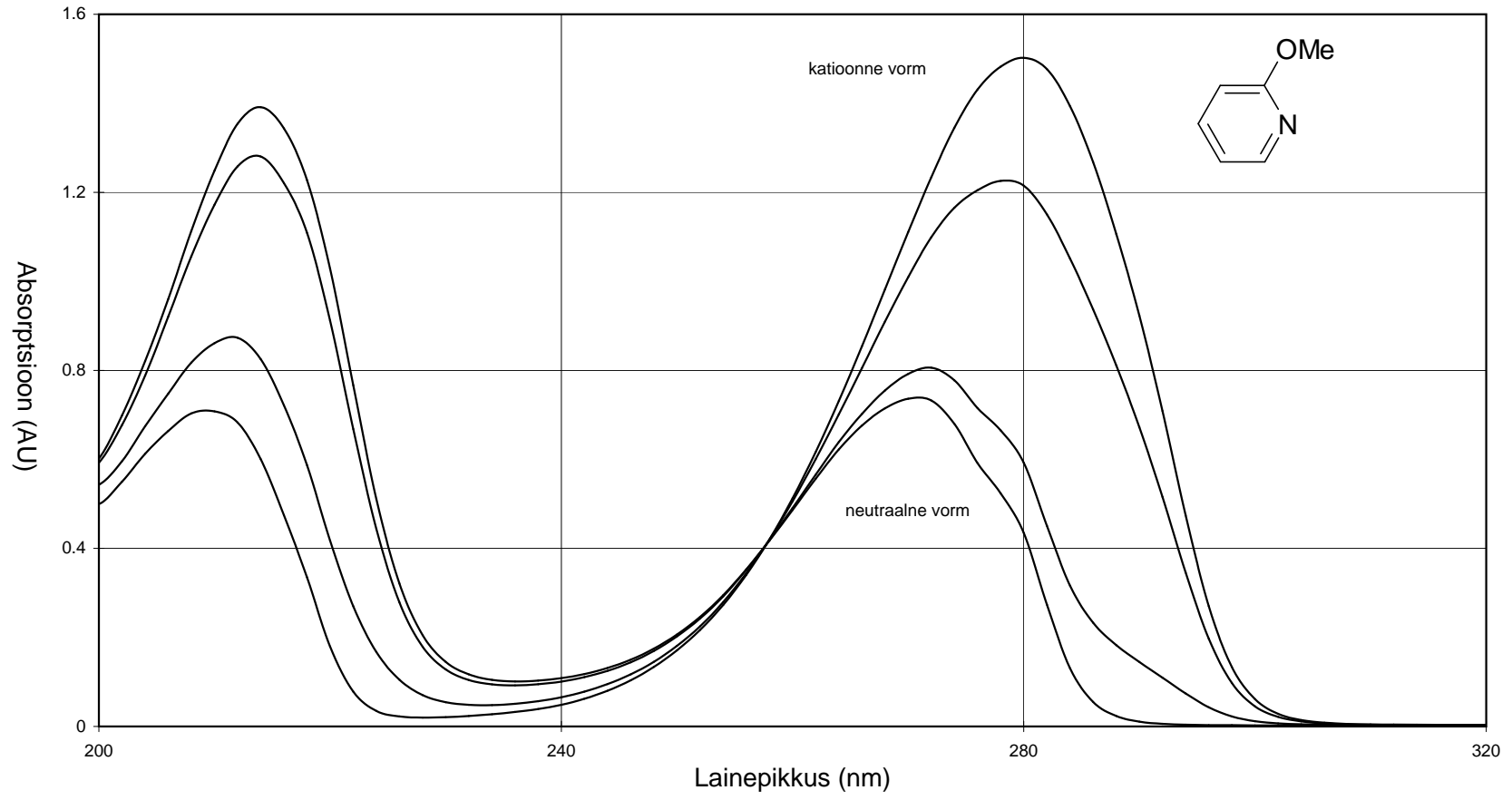


Lisa A71

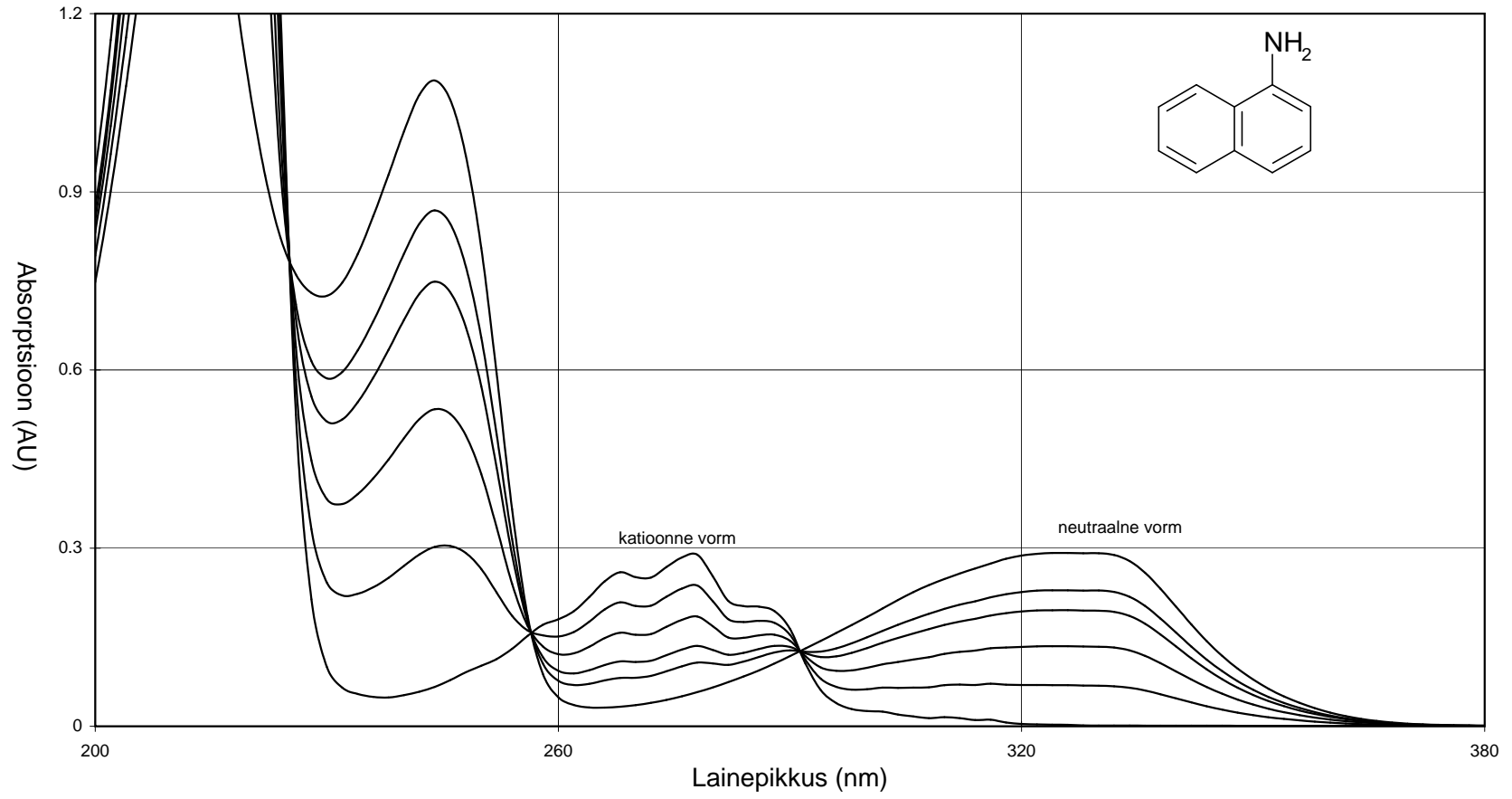




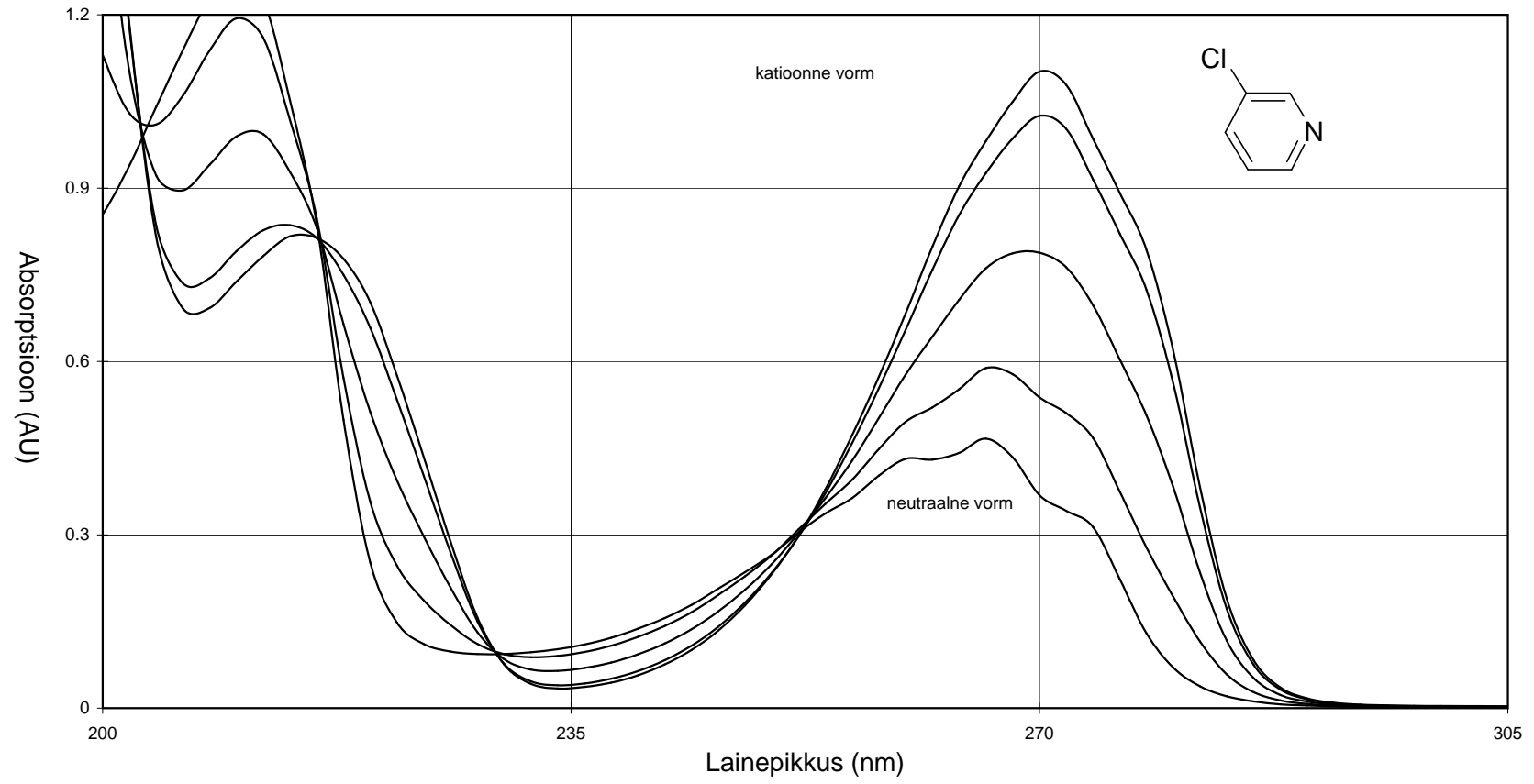
Lisa A73



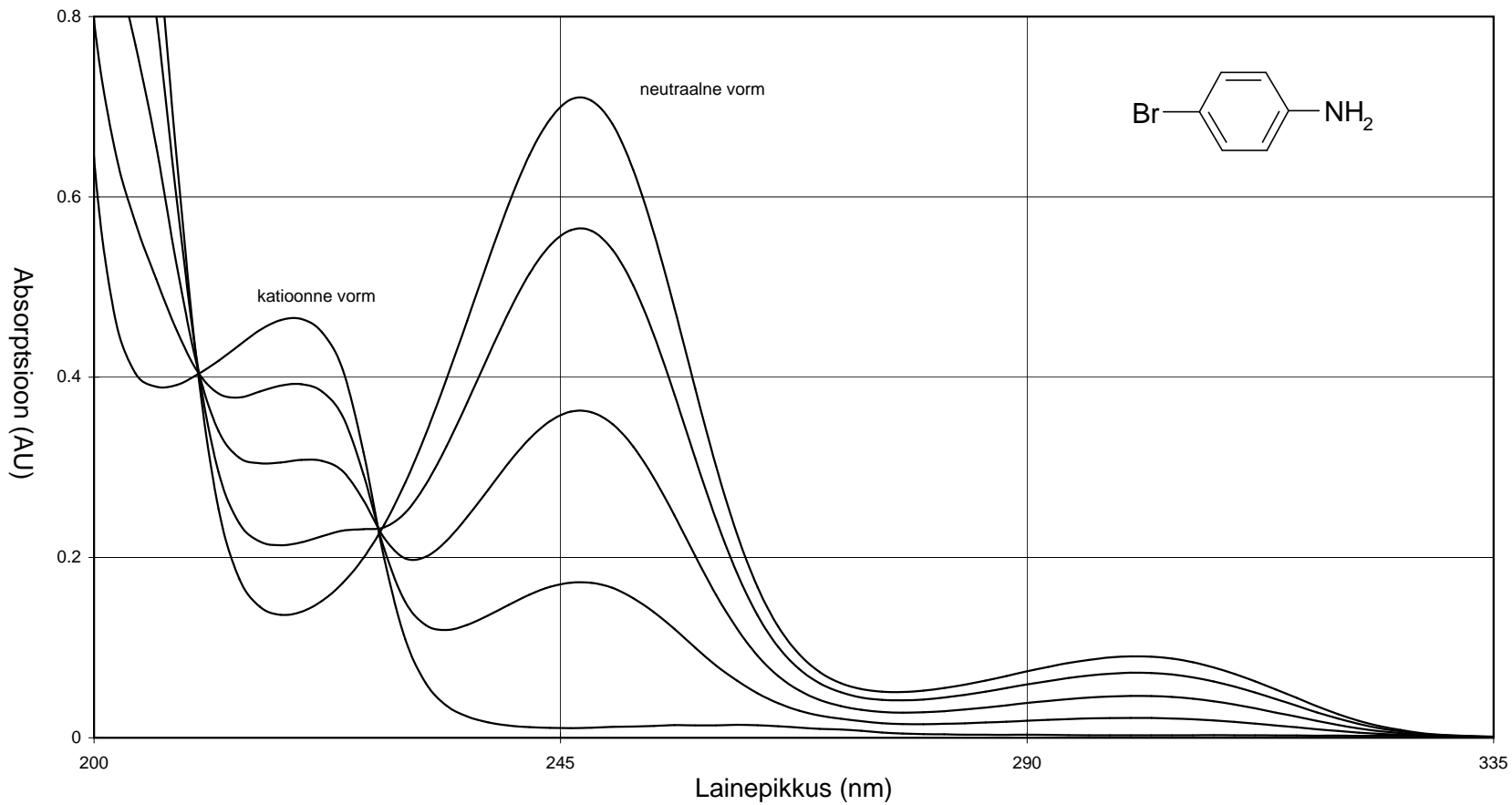
Lisa A74



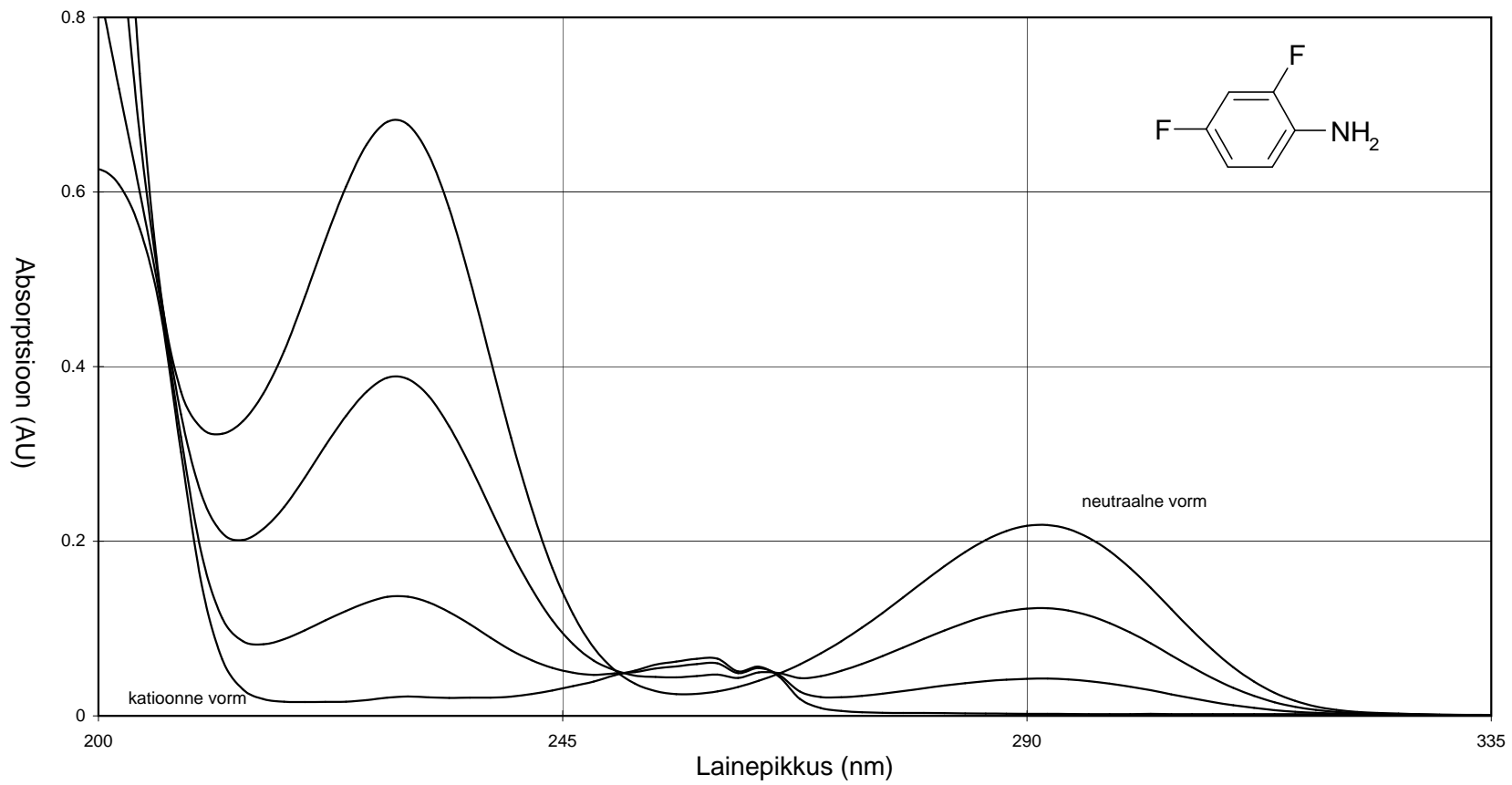
Lisa A75



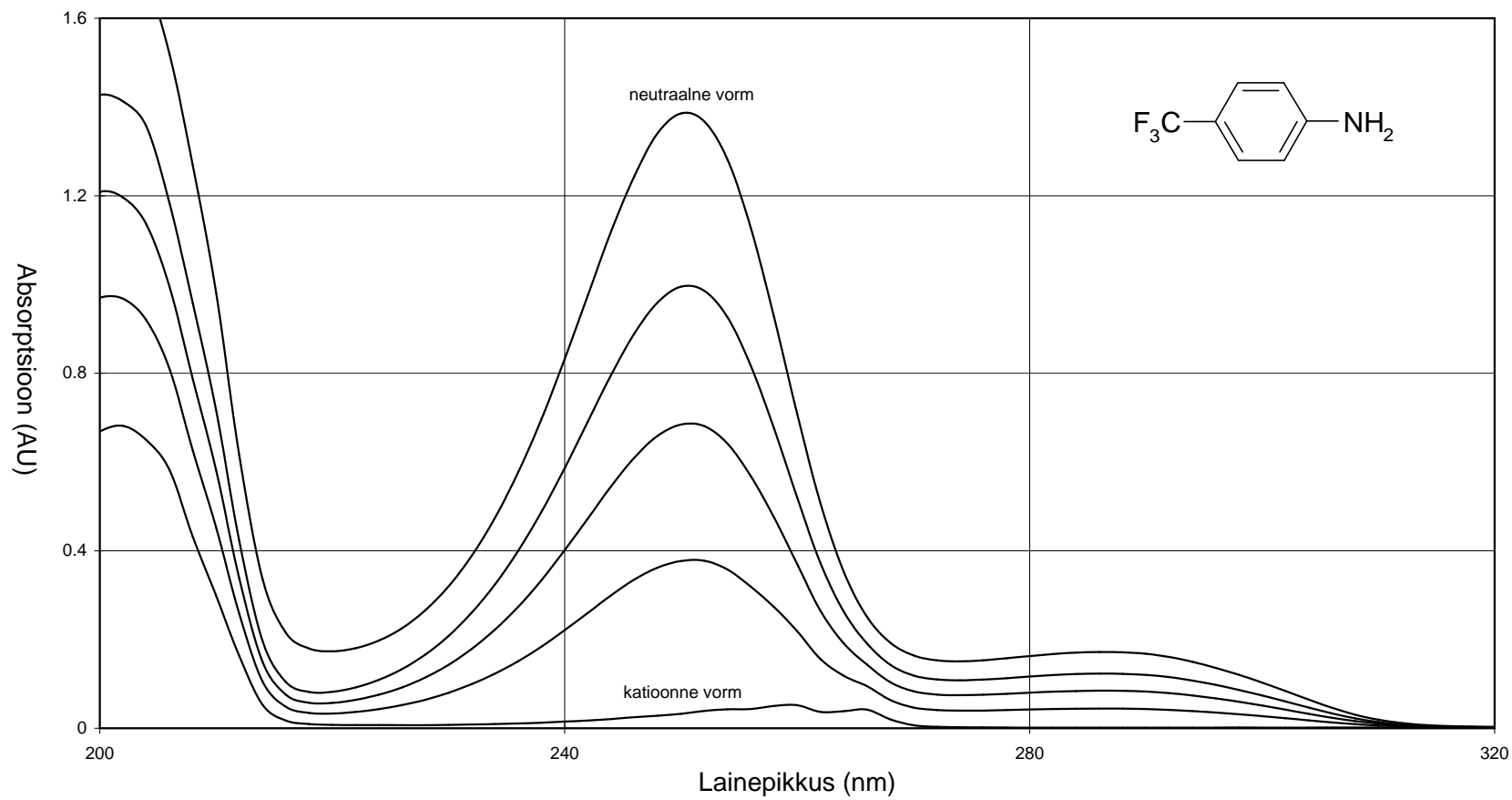
Lisa A76



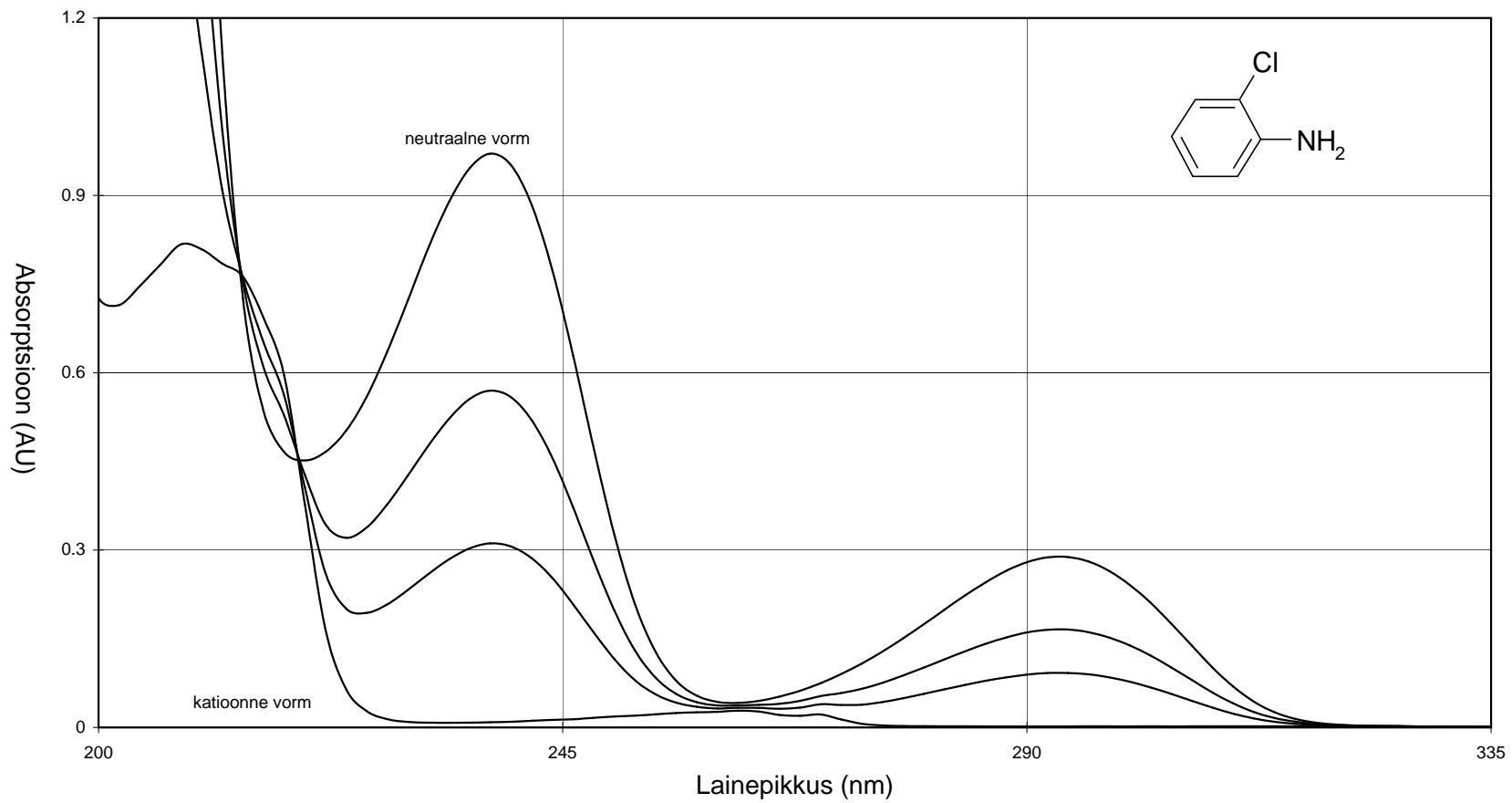
Lisa A77



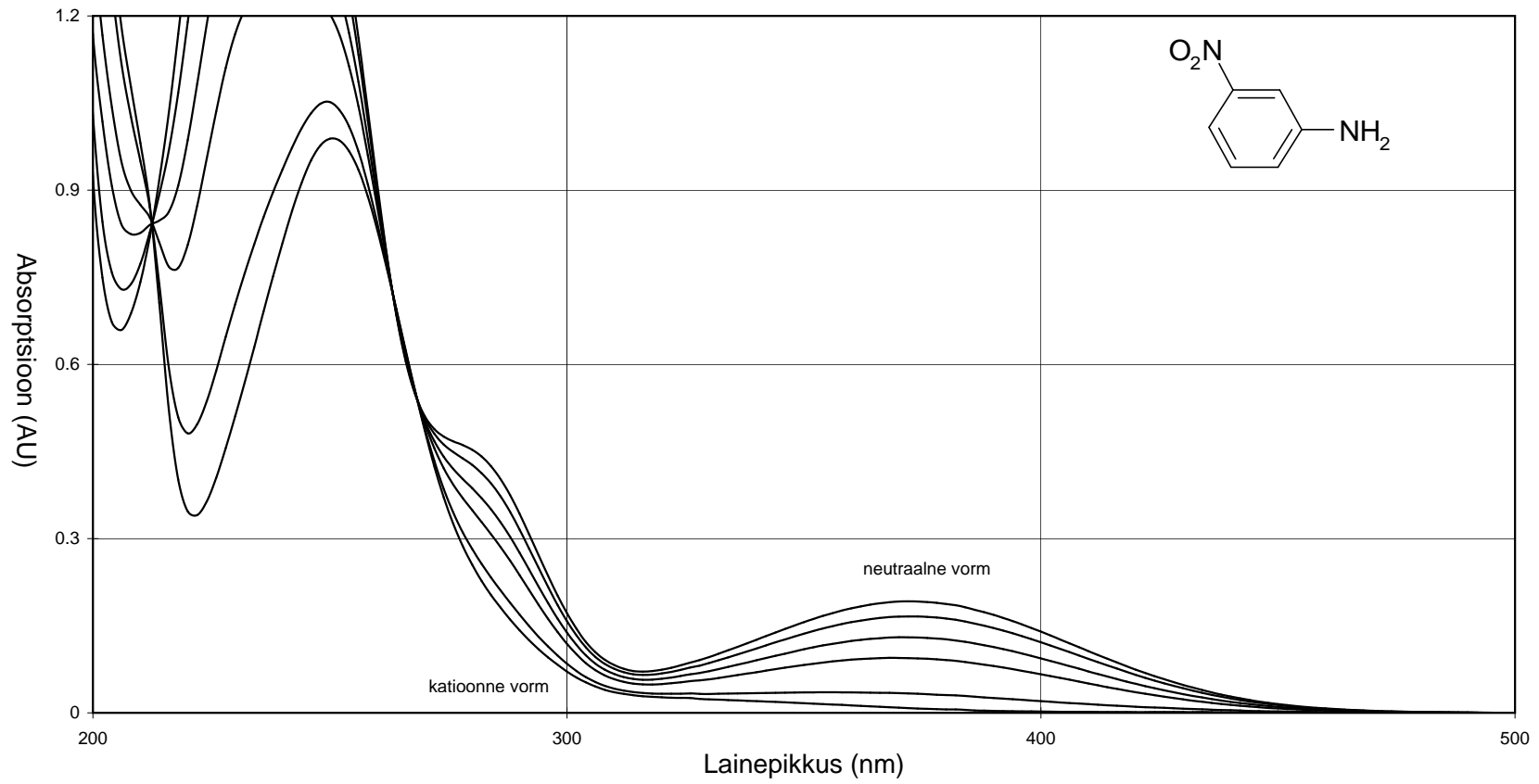
Lisa A78



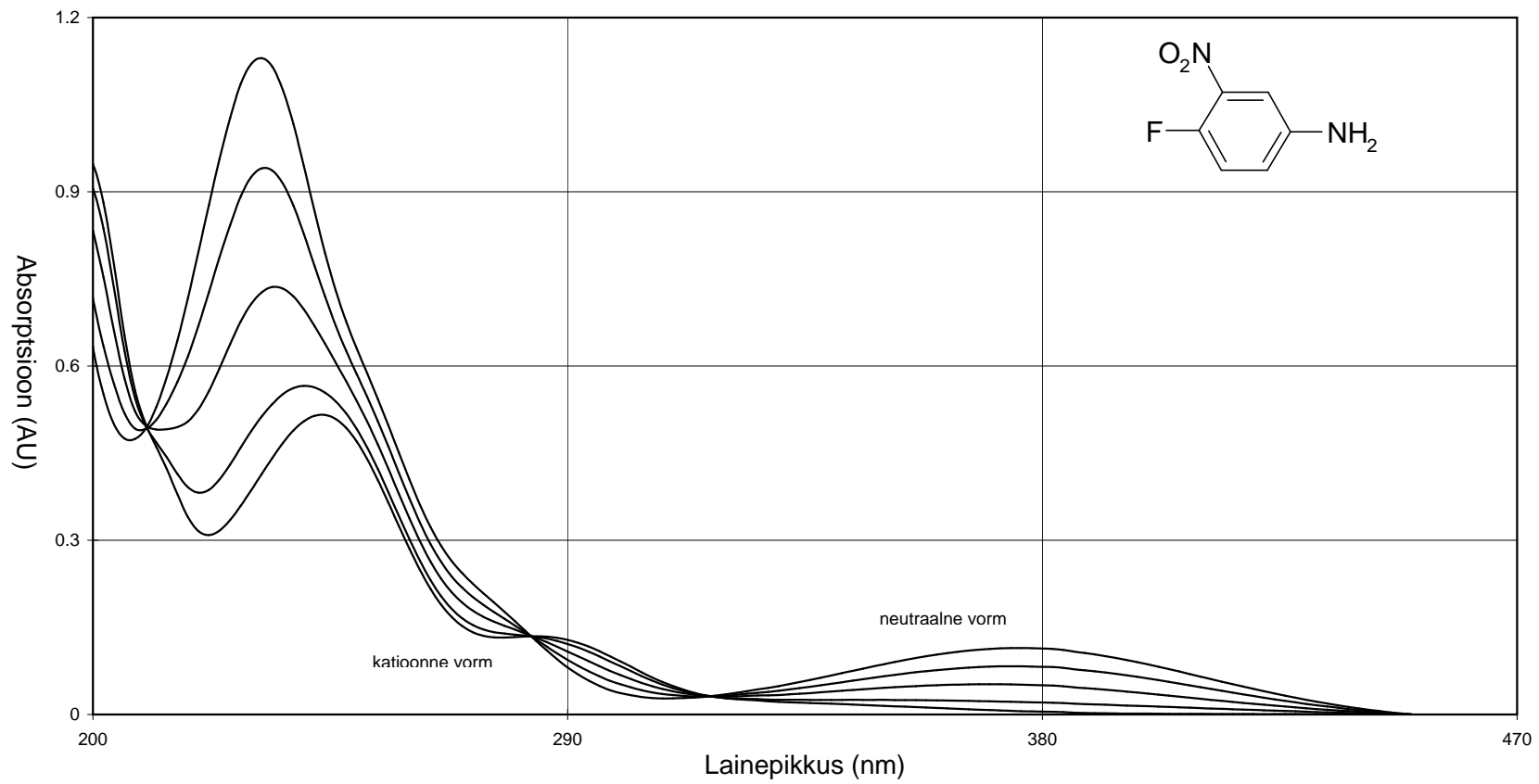
Lisa A79



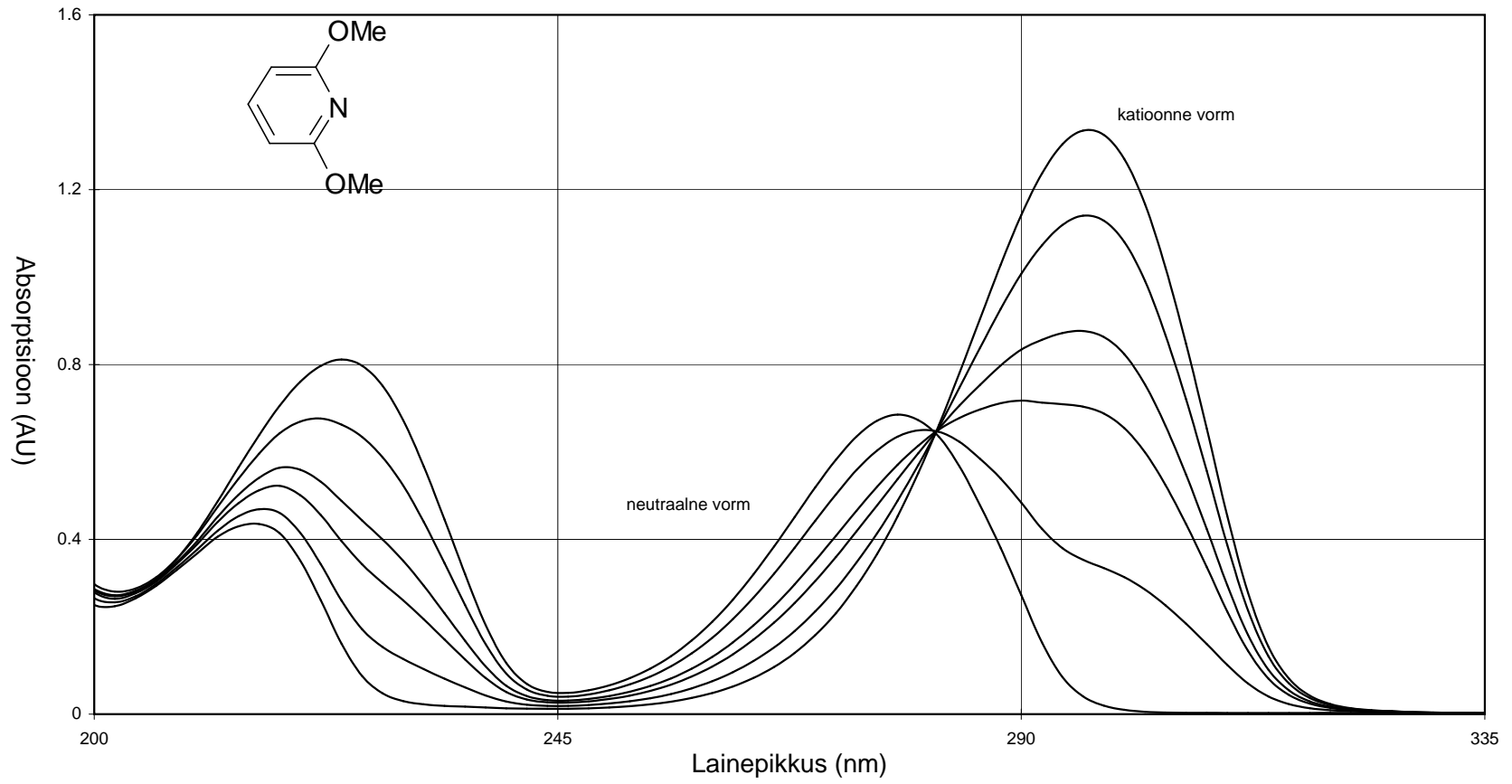
Lisa A80



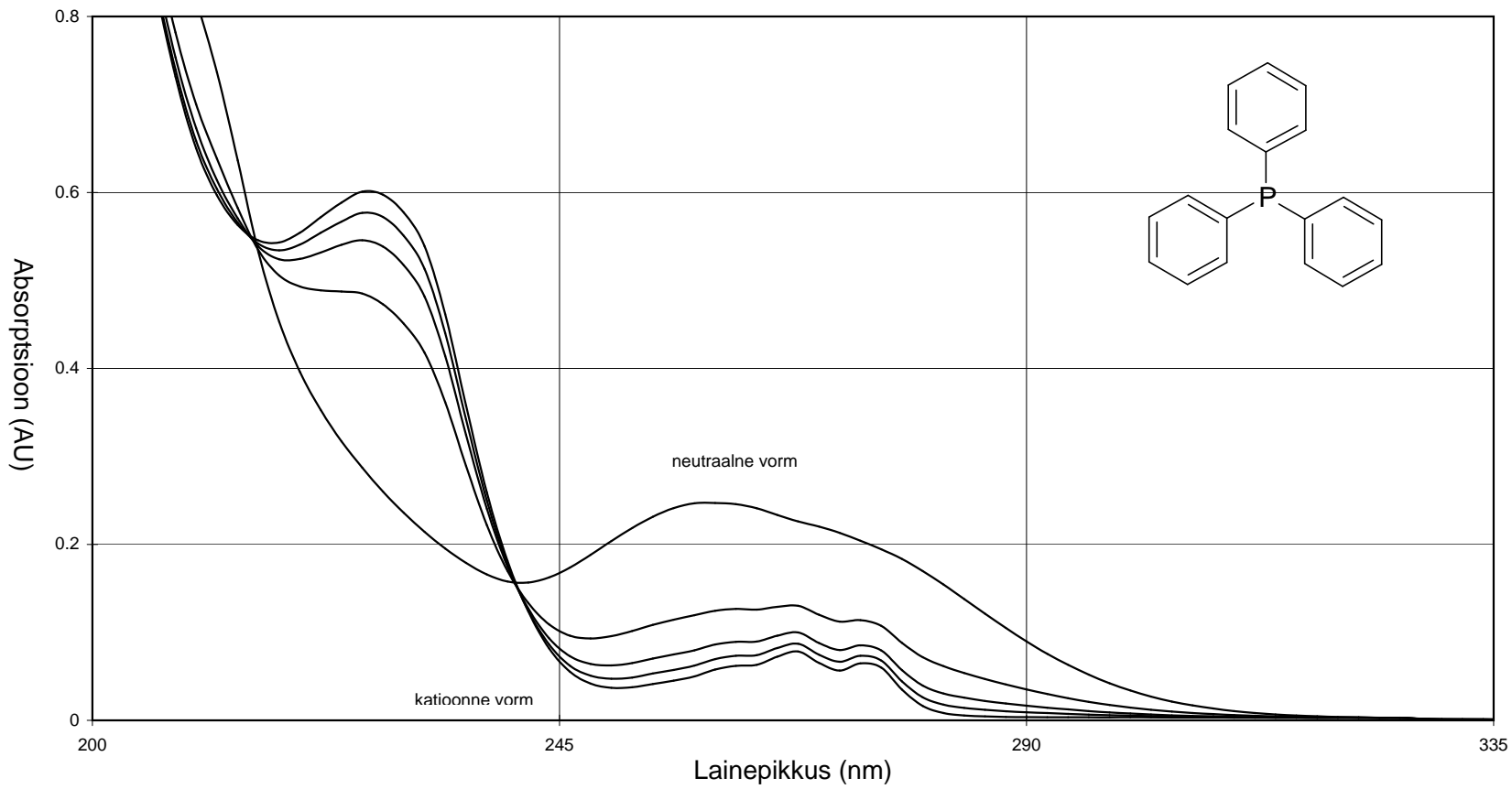
Lisa A81



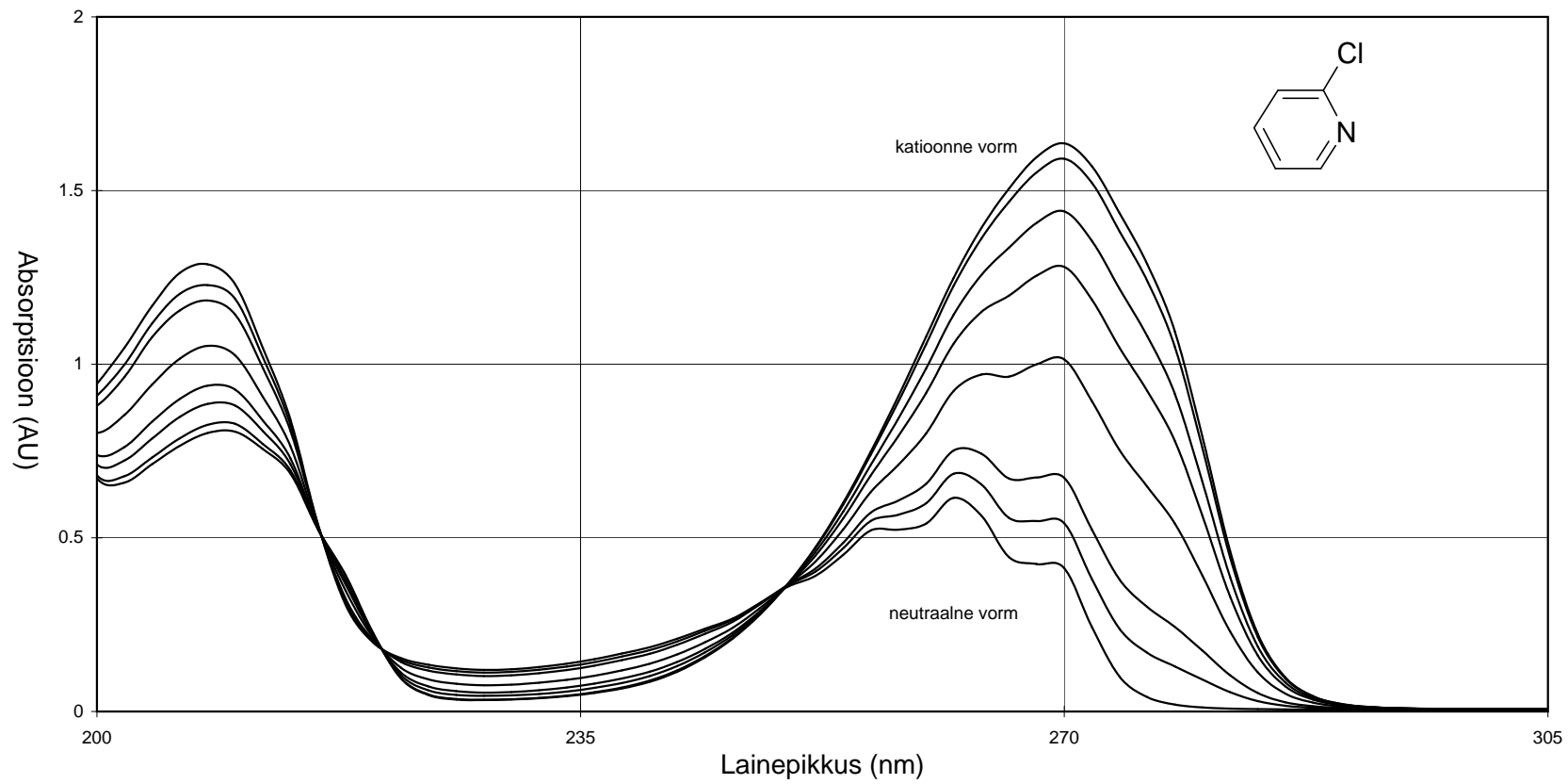
Lisa A82



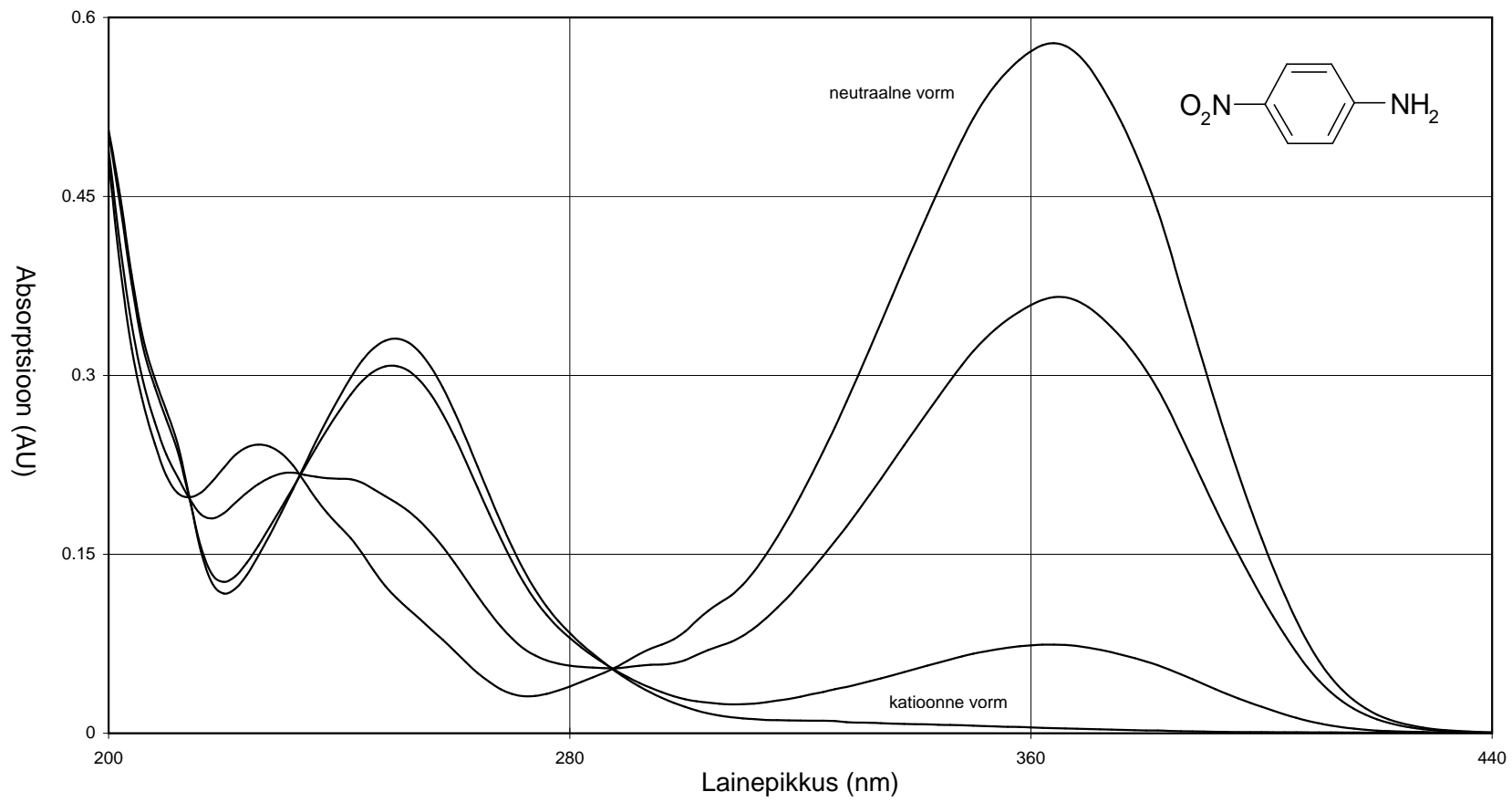
Lisa A83



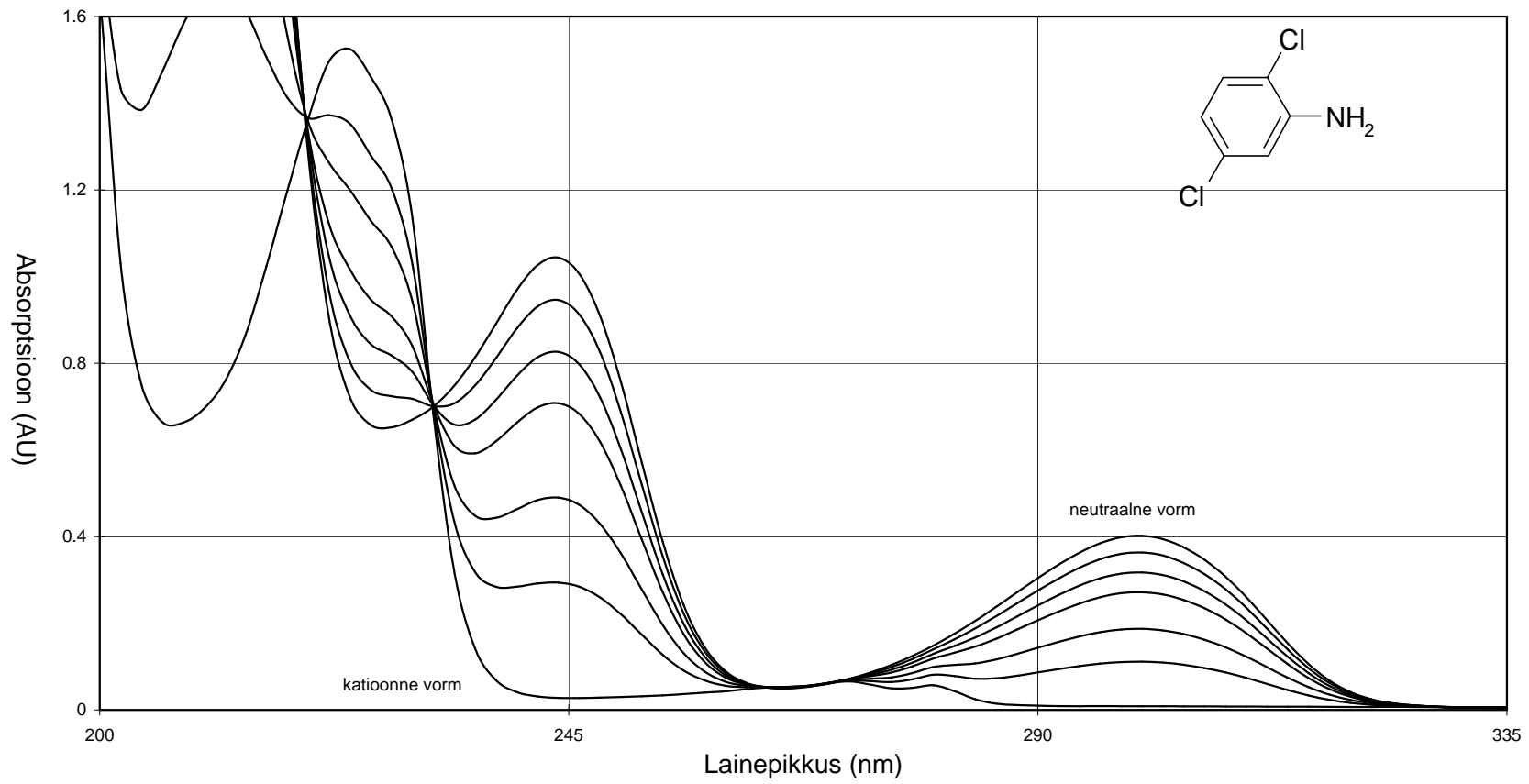
Lisa A84



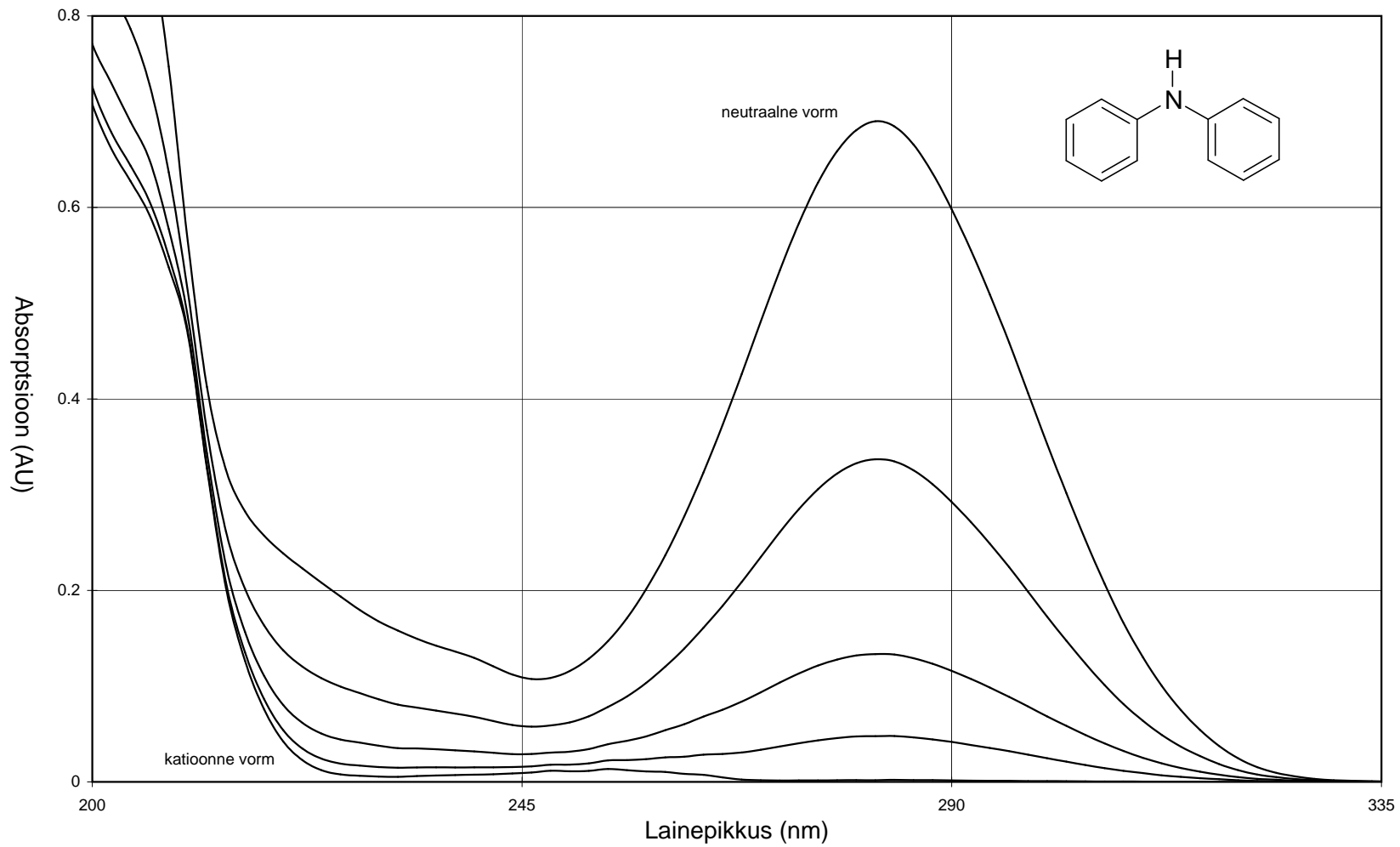
Lisa A85



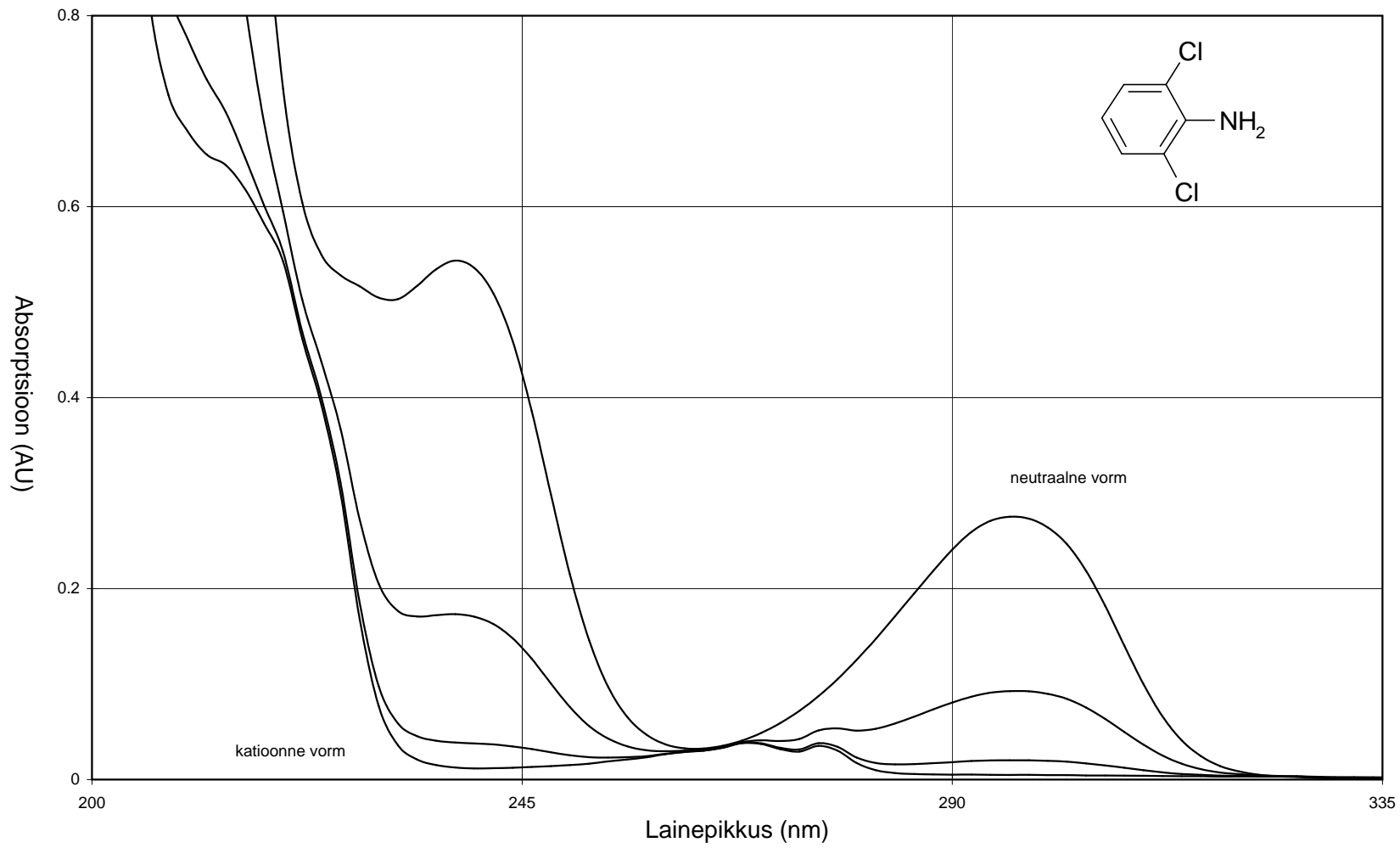
Lisa A86



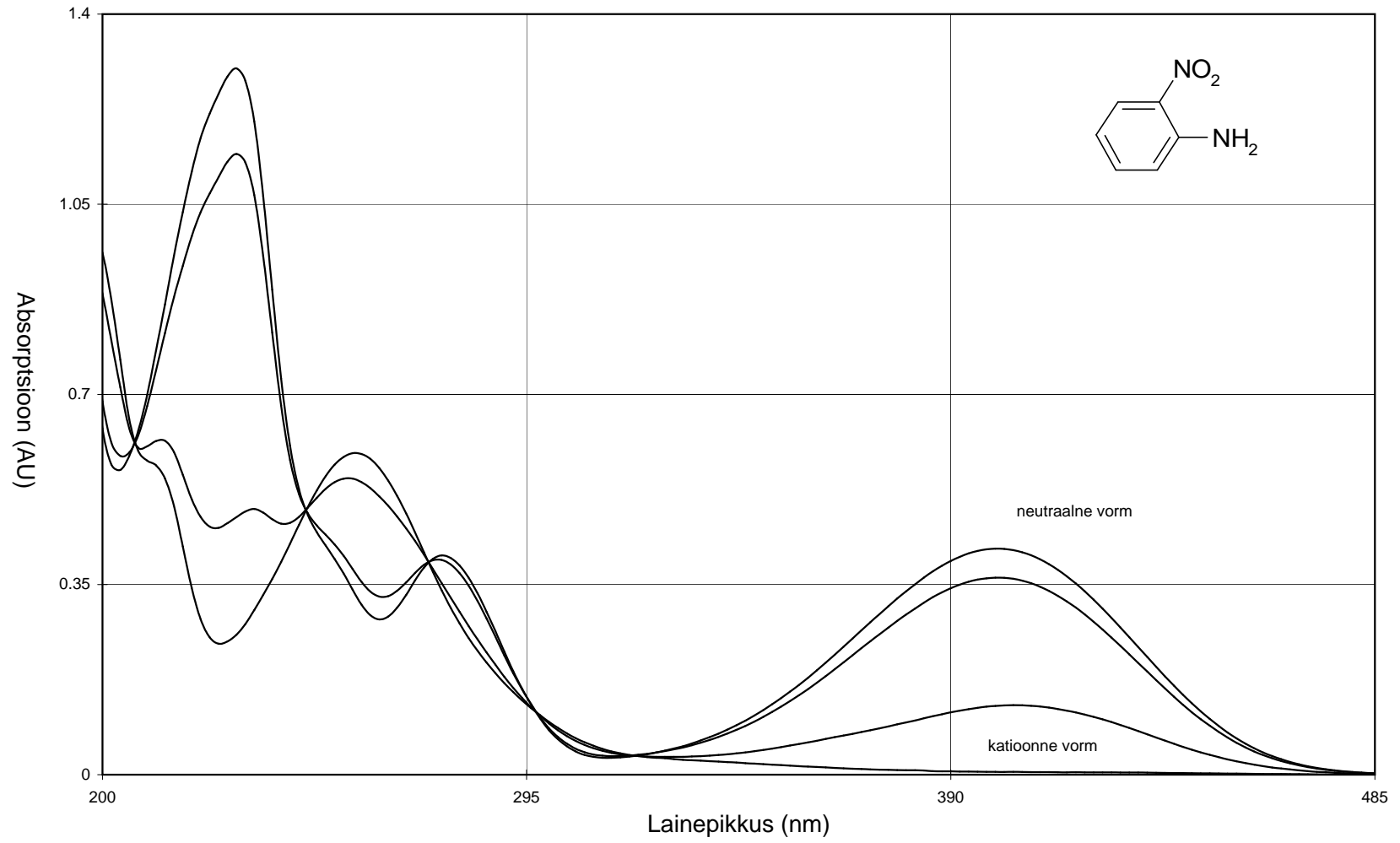
Lisa A87



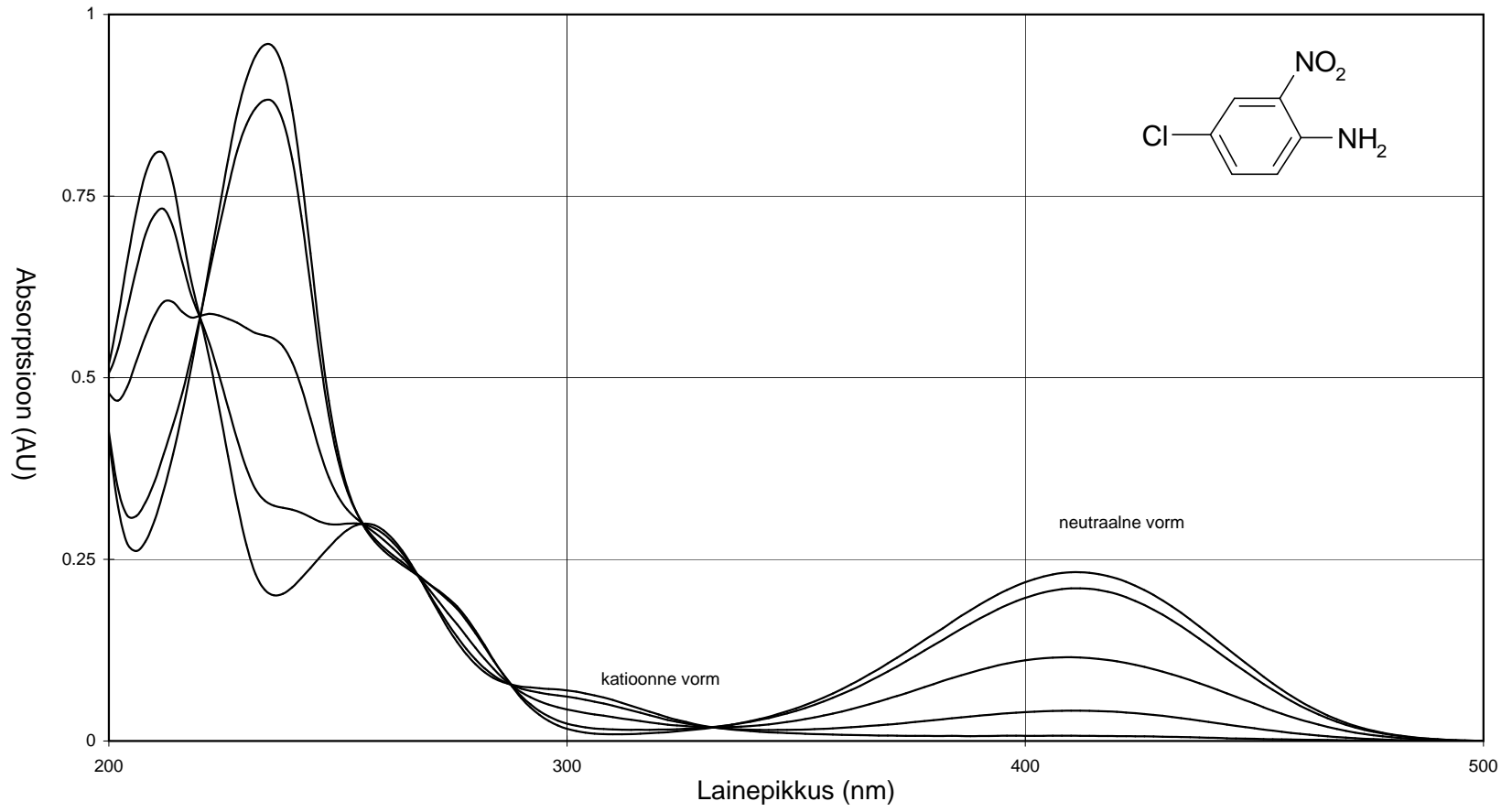
Lisa A88



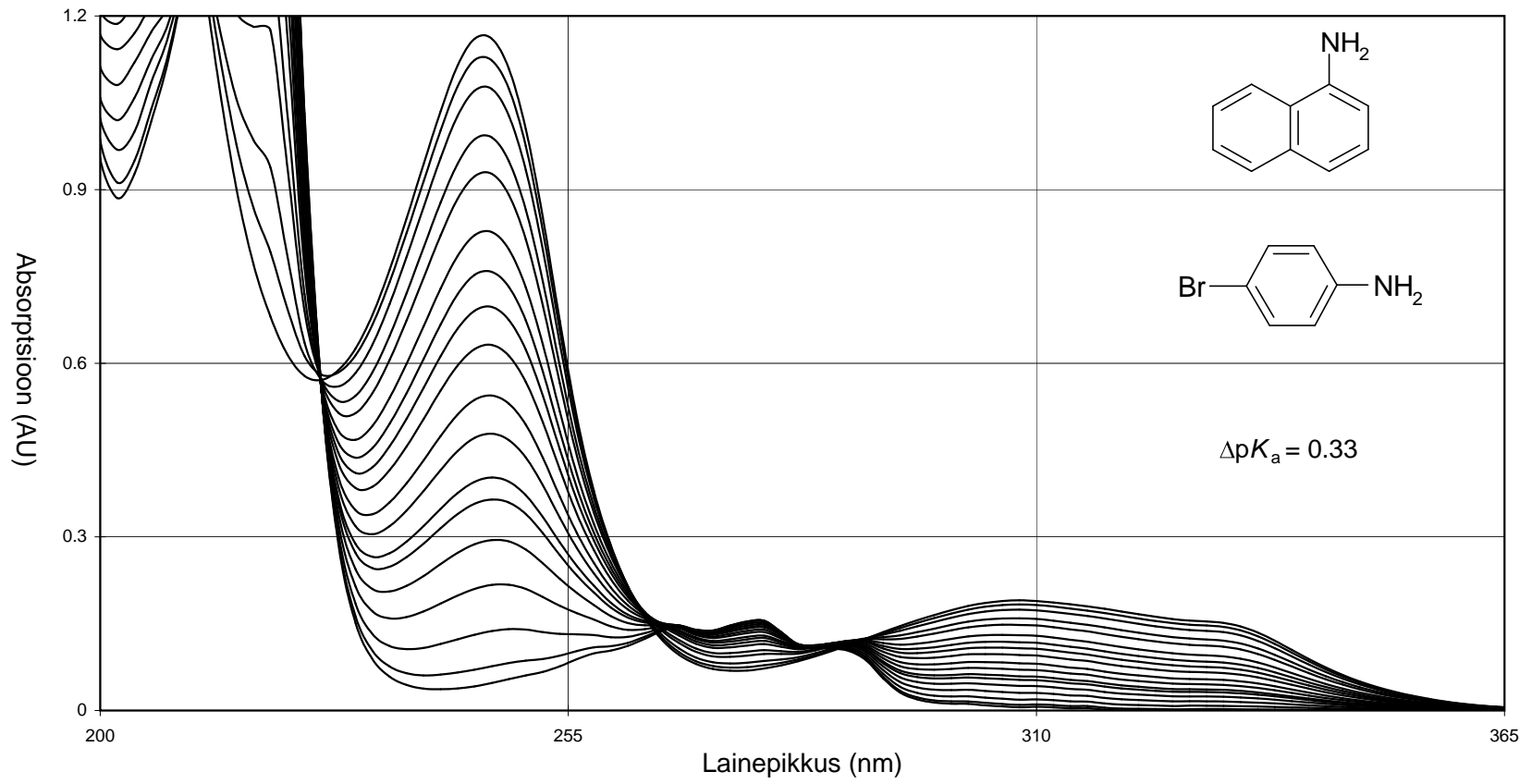
Lisa A89



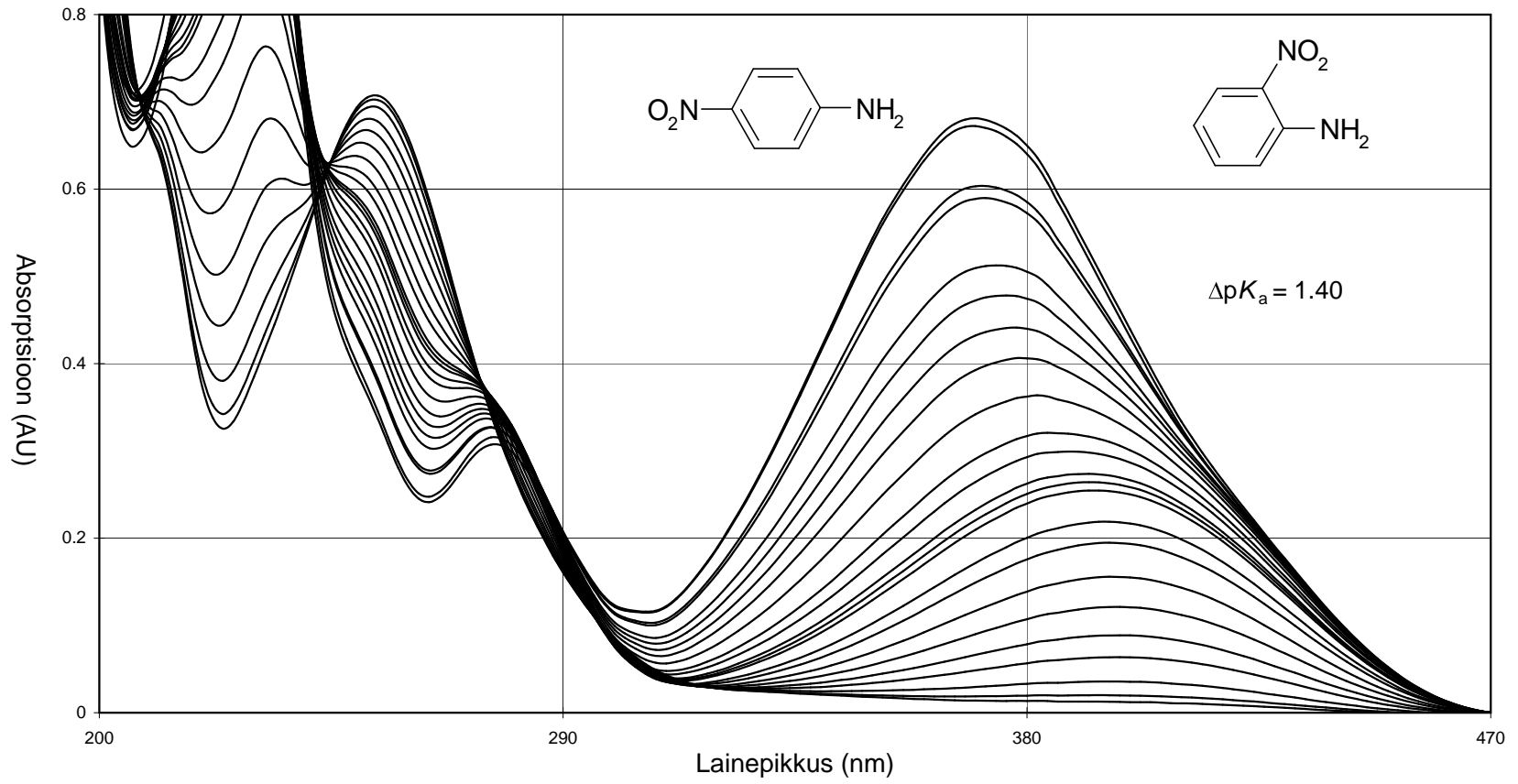
Lisa A90



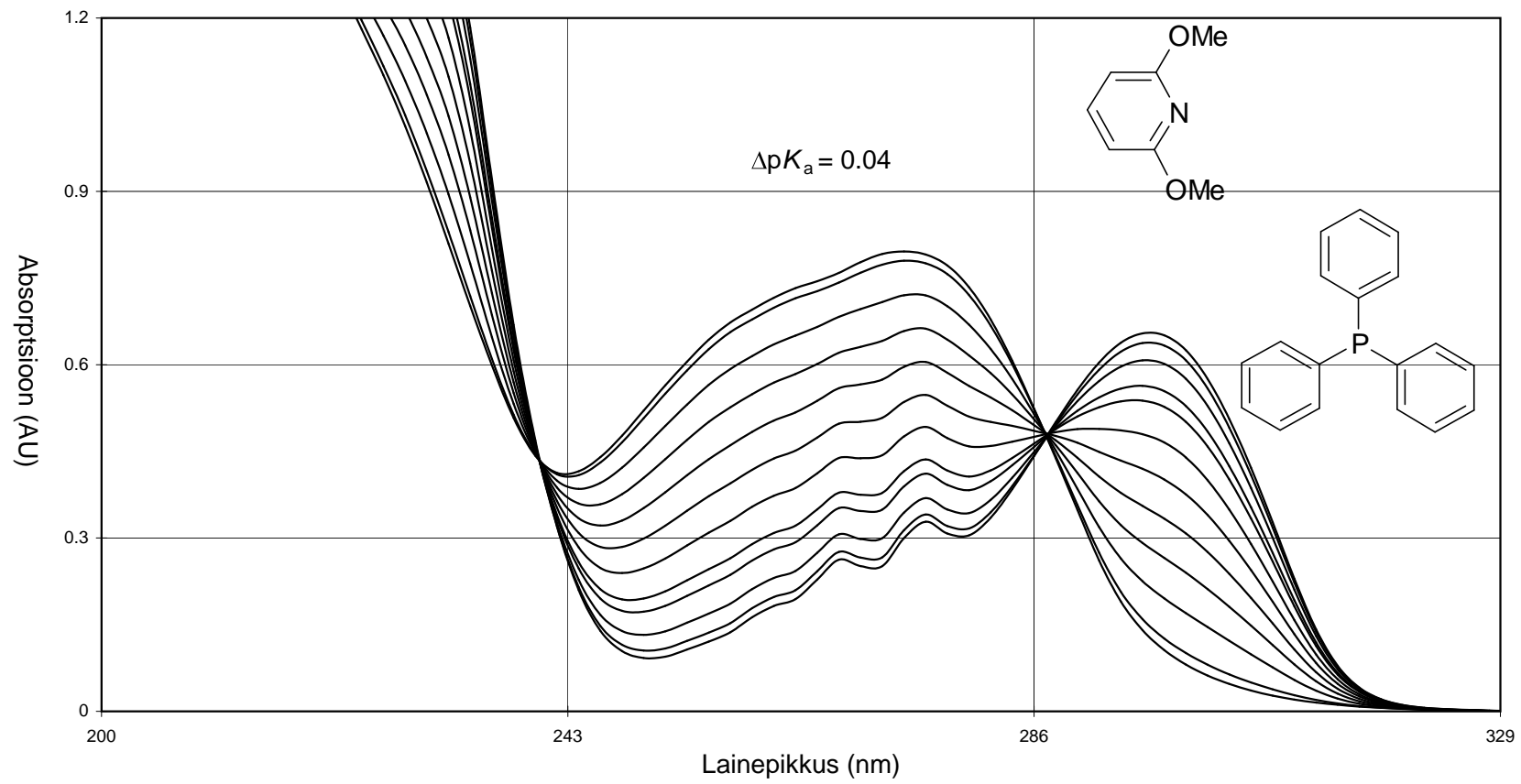
Lisa A91



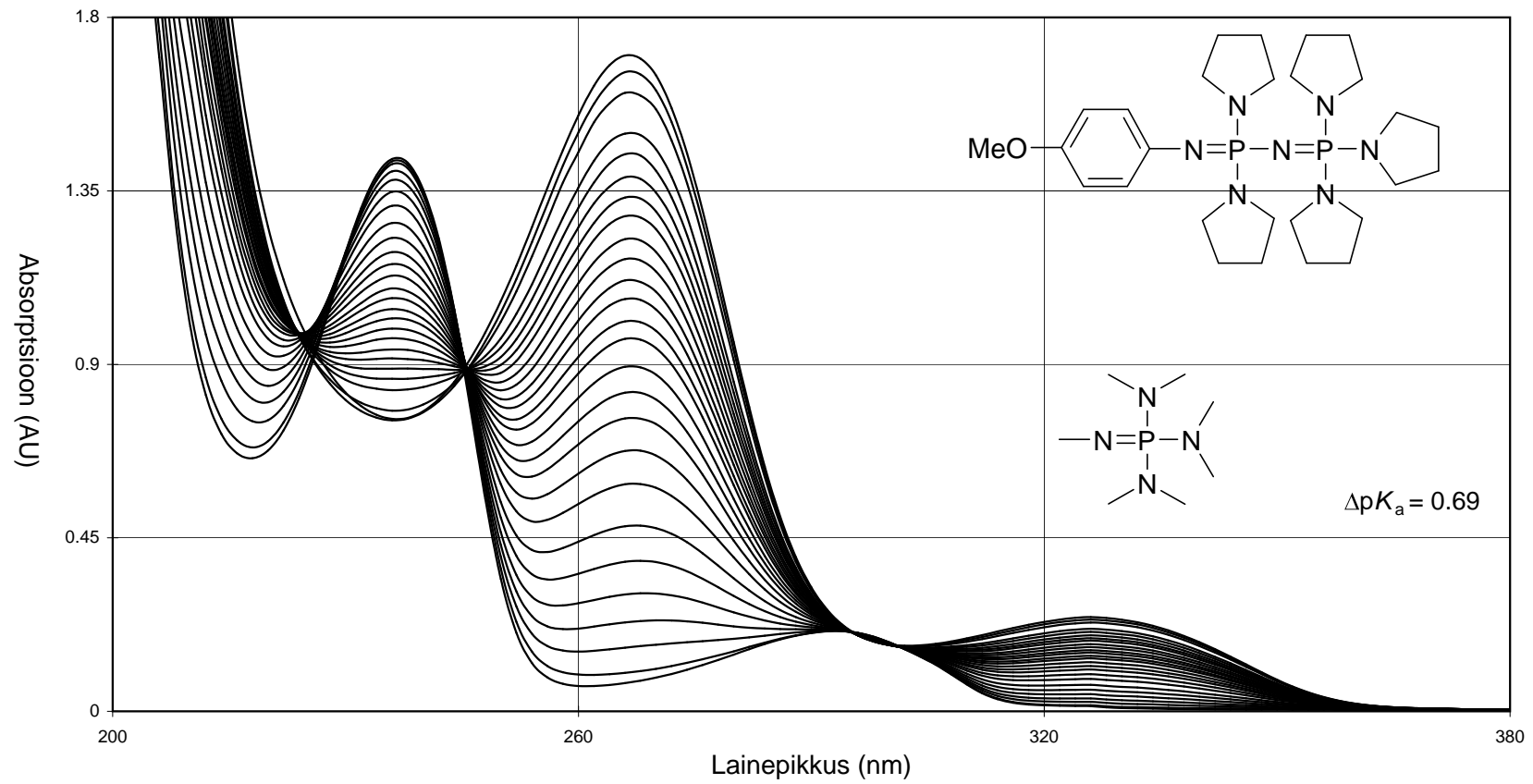
Lisa A92



Lisa A93



Lisa A95



Nr	Tugevam alus A2	Alus A1	C(A2)*10 ⁵ (M)	C(A1)*10 ⁵ (M)	ΔpK_a	s	Hape	Arvutus	Fail
1	4-MeO-C ₆ H ₄ P ₃ (dma)	PhP ₃ (dma)	2.2	1.0	0.51	0.02	T	I	180303.xls
2		2-Cl-C ₆ H ₄ P ₃ (pyrr) ₆ NEt ₂	2.9	1.7	0.80	0.04	T	S, I	180303.xls
3	PhP ₃ (dma)	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ P ₃ (pyrr)	2.1	2.3	0.98	0.04	T	S, I	071002.xls
4	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₃ (pyrr) ₆ NEt ₂	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ P ₃ (pyrr)	2.4	2.3	0.70	0.03	T	S	081002.xls
5	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ P ₃ (pyrr)	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₃ (dma) ₆ NEt ₂	2.6	2.8	0.32	0.03	T	S, I	071002.xls
6		2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₃ (pyrr) ₆ NEt ₂	2.2	3.4	1.35	0.02	T	S	170303.xls
7	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₃ (dma) ₆ NEt ₂	2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₃ (pyrr) ₆ NEt ₂	2.04	1.78	1.01	0.02	T	S, I	130802.xls
8		4-CF ₃ -C ₆ H ₄ P ₃ (dma)	1.88	1.68	1.05	0.04	T	S, I	140802.xls
9	2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₃ (pyrr) ₆ NEt ₂	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ P ₃ (dma)	1.70	1.59	0.08	0.02	T	S, I	140802.xls
10		4-MeO-C ₆ H ₄ P ₂ (pyrr)	3.11	4	0.93	0.01	T	I	150802.xls
11		PhP(TM ₂ G) ₂ dma	1.43	3.06	0.10	0.05	T	S, I	111103A_i.xls
12	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ P ₃ (dma)	4-MeO-C ₆ H ₄ P ₂ (pyrr)	2.60	3	0.86	0.03	T	S, I	150802.xls
13		t-BuP ₁ (pyrr)	3.92	4.17	0.64	0.03	T	NV, I	150802.xls
14		MeP ₁ (dma)	2.92	3.61	1.6	0.2	T	NV	230703A.xls
15		PhP(TM ₂ G) ₂ dma	1.43	0.932	0.01	0.02	T	S, I	111103_i.xls
16	EtP ₁ (pyrr)	4-MeO-C ₆ H ₄ P ₂ (pyrr)	6.1	4.93	0.61	0.1	T	NV, I	140302.xls
17		PhP ₂ (pyrr)	8.48	3.50	1.36	0.1	T	NV, I	210102.xls
18	t-BuP ₁ (pyrr)	4-MeO-C ₆ H ₄ P ₂ (pyrr)	2.35	5.28	0.17	0.05	T	NV, I	140302.xls
19		PhP ₂ (pyrr)	3.53	3.25	0.86	0.05	T	NV, I	210102.xls
20	4-MeO-C ₆ H ₄ P ₂ (pyrr)	PhP ₂ (pyrr)	2.5	2	0.64	0.04	T	S, I	140302.xls
21		MeP ₁ (dma)	14.1	10.7	0.69	0.07	T	NV, I	180703.xls
22		HP ₁ (pyrr)	4.27	15.1	1.21	0.07	T	I	170703.xls
23	PhP ₂ (pyrr)	t-BuP ₁ (dma)	3.83	4.31	0.60	0.1	T	NV, I	170102.xls
24		TBD	3.73	4.18	1.59	0.03	T	I	170102.xls
25		HP ₁ (pyrr)	5.19	1.77	0.55	0.1	T	NV, I	220703.xls
26		HP ₁ (dma)	4.83	2.67	1.70	0.15	T	NV	230703.xls
27		MeP ₁ (dma)	4.09	4.86	0.02	0.1	T	NV, I	220703A.xls
28	t-BuP ₁ (dma)	PhP ₂ (dma)	3.78	3.92	0.55	0.1	T	NV, I	170102.xls
29	PhP ₂ (dma)	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₂ (pyrr)	1.3	2.0	1.03	0.02	T	S	60301.xls
30		MTBD	4.92	5.78	0.99	0.04	T	NV, I	120701.xls

31		TBD	4.67	4.22	0.46	0.1	T	NV, I	170102.xls
32		HP ₁ (dma)	1.95	17.2	0.61	0.1	T	NV, I	210703.xls
33	MTBD	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₂ (pyrr)	5.63	4.02	0.08	0.02	T	S, I	120701.xls
34	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₂ (pyrr)	DBU	2.6	11	1.05	0.03	T	S, I	60301.xls
35		4-NMe ₂ -C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	1.9	1.8	1.57	0.03	T	S	60301.xls
36	DBU	4-NMe ₂ -C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	3.835	3.807	0.45	0.1	T	NV, S, I	M33.xls
37		4-MeO-C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	5.083	4.858	1.20	0.1	T	S, I	M33.xls
38	4-NMe ₂ -C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	4-MeO-C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	2.35	2.93	0.77	0.03	T	S, I	M33.xls
39		PhP ₁ (pyrr)	2.13	3.60	1.55	0.1	T	S, I	M33.xls
40	4-MeO-C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	PhP ₁ (pyrr)	2.76	5.31	0.74	0.02	T	S, I	M26.xls
41		1-NaphtP ₁ (pyrr)	4.10	3.42	2.54	0.1	T	S	M25.xls
42	PhP ₁ (pyrr)	1-NaphtP ₁ (pyrr)	2.49	2.30	1.77	0.1	T	S	M25.xls
43		4-Br-C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	3.01	2.34	1.09	0.04	T	S, I	M38.xls
44	PhP ₁ (dma)	1-NaphtP ₁ (pyrr)	3.68	2.22	0.63	0.02	T	S, I	M32.xls
45		PhTMG	4.20	5.04	0.42	0.01	T	S	M38.xls
46		4-Br-C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	2.37	2.53	0.06	0.01	T	S, I	M38.xls
47	4-Br-C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	PhP ₁ (dma)2Me	2.20	2.12	0.10	0.04	T	S, I	211003A.xls
48	PhP ₁ (dma) ₂ Me	1-NaphtP ₁ (pyrr)	1.95	5.87	0.44	0.05	T	S, I	211003.xls
49		4-CF ₃ -C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	2.76	1.81	0.80	0.06	T	S, I	041103.xls
50	PhTMG	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	1.4	2.5	0.73	0.1	T	S, I	290101.xls
51		2-Cl-C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	5.09	2.10	0.62	0.02	T	S	M38.xls
52	1-NaphtP ₁ (pyrr)	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	2.00	2.78	0.44	0.01	T	S, I	M27.xls
53		2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	2.43	3.15	2.10	0.1	T	S, I	M31.xls
54	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	2-Tol-1-BG	6.38	3.20	0.46	0.1	T	S, I	M36.xls
55		2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	1.64	1.94	1.59	0.03	T	S, I	M31.xls
56		2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	2.65	2.46	1.69	0.04	T	S, I	M34.xls
57		4-NMe ₂ -püridiin	1.89	2.81	2.20	0.1	T	S	M31.xls
58	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	2-Tol-1-BG	2.2	3.0	0.50	0.07	T	S, I	290101.xls
59		Pürrolidiin	3.99	2.73	0.6	0.08	T	NV	030701.xls
60	2-Tol-1-BG	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₁ (dma)	6.15	2.23	0.59	0.08	T	S, I	M36.xls
61		2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	5.50	1.66	1.07	0.09	T	S	M36.xls
62	Pürrolidiin	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₁ (dma)	2.22	5.52	0.48	0.04	T	NV	030701.xls

63	2-Cl-C ₆ H ₄ P ₁ (dma)	Et ₃ N	3.67	3.61	0.26	0.03	T	NV, I	141200.xls
64		Proton Sponge	3.4	5.1	0.46	0.01	T	S, I	100701.xls
65		4-NH ₂ -püridiin	2.85	3.33	1.44	0.02	T	S	M35.xls
66	Et ₃ N	2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	10.6	7.27	0.23	0.07	T	NV, I	111200.xls
67		4-Pyrr-püridiin	5.55	3.61	0.52	0.02	T	I	111200.xls
68	Proton Sponge	4-NMe ₂ -püridiin	3.3	2.1	0.68	0.01	T	S, I	100701.xls
69	2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	4.27	2.62	0.04	0.01	T	S, I	291003.xls
70		4-NMe ₂ -püridiin	2.96	3.02	0.60	0.03	T	S, I	M30.xls
71		2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	2.76	2.57	0.06	0.04	T	S	M34.xls
72		2-NO ₂ -4-Cl-C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	4.82	2.78	0.91	0.07	T	S, I	M29.xls
73		4-Pyrr-püridiin	3.57	2.11	0.21	0.01	T	S, I	111200.xls
74		4-NH ₂ -püridiin	6.99	3.97	0.93	0.03	T	S	M35.xls
75		PhCH ₂ NH ₂	4.38	3.79	1.67	0.1	T	S, I	M29.xls
76	2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	2.21	2.58	0.02	0.01	T	S, I	291003A.xls
77		4-NH ₂ -püridiin	3.57	4.29	0.90	0.01	T	S, I	M35.xls
78	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ P ₁ (pyrr)	4-Pyrr-püridiin	4.24	1.36	0.17	0.01	T	S, I	041103B.xls
79	4-Pyrr-püridiin	2-NO ₂ -4-Cl-C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	1.44	2.77	0.65	0.03	T	S, I	221003.xls
80	4-NMe ₂ -püridiin	2-NO ₂ -4-Cl-C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	1.44	4.17	0.25	0.02	T	S, I	M30.xls
81		PhCH ₂ NH ₂	1.32	4.83	1.04	0.04	T	S, I	M30.xls
82	2-NO ₂ -4-Cl-C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	PhCH ₂ NH ₂	4.97	4.12	0.76	0.1	T	S, I	M29.xls
83		4-NH ₂ -püridiin	3.83	2.15	0.08	0.01	T	S, I	M35.xls
84	4-NH ₂ -püridiin	2-NO ₂ -5-Cl-C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	3.96	2.61	0.40	0.03	T	I, S	M45.xls
85		2-NH ₂ -bensimidasool	2.58	10.7	1.52	0.05	T	S, I	M40.xls
86		2-NH ₂ -1-Me-bensimidasool	5.81	3.21	1.29	0.02	T	S, I	M40.xls
87	2-NO ₂ -5-Cl-C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	2-NH ₂ -1-Me-bensimidasool	2.47	8	1.01	0.01	T	S	M45.xls
88	PhCH ₂ NH ₂	2-NH ₂ -bensimidasool	10.2	1.24	0.85	0.01	T	S, I	M40.xls
89		2-NH ₂ -1-Me-bensimidasool	2.50	2.60	0.57	0.02	T	S, I	M40.xls
90	2-NO ₂ -4-CF ₃ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	2,3-(NH ₂) ₂ -püridiin	4.19	9	1.31	0.03	T	S	M44.xls
91		2-NH ₂ -1-Me-bensimidasool	2.88	6	0.21	0.02	T	S, I	M45.xls
92	2-NH ₂ -akridiin	2-NH ₂ -1-Me-bensimidasool	0.707	6.05	0.09	0.02	T	S, I	31100.xls
93		2,3-(NH ₂) ₂ -püridiin	8.92	1.00	1.13	0.02	T	S, I	221003A.xls
94		2,6-Cl ₂ -4-NO ₂ -C ₆ H ₂ P ₁ (pyrr)	0.95	2.2	1.96	0.02	T	S, I	250101.xls

95	2-NH ₂ -1-Me-bensimidasool	2,3-(NH ₂) ₂ -püridiin	10.3	11.1	1.07	0.01	T	S, I	M43.xls
96	2-NH ₂ -bensimidasool	2,3-(NH ₂) ₂ -püridiin	9.65	11.1	0.84	0.02	T	S, I	M43.xls
97		2,4,6-Me ₃ -püridiin	9.03	4.71	1.10	0.05	T	S, I	M43.xls
98	2,3-(NH ₂) ₂ -püridiin	2,4,6-Me ₃ -püridiin	9.85	5.35	0.27	0.02	T	S, I	M39.xls
99		2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	9.19	2.57	0.36	0.02	T	S, I	M39.xls
100		2,6-(NH ₂) ₂ -püridiin	4.90	8.00	0.45	0.01	T	S	M39.xls
101	2,4,6-Me ₃ -püridiin	4-MeO-püridiin	7.04	4.30	0.75	0.01	T	S, I	M41.xls
102		2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	6.45	2.00	0.10	0.03	T	S, I	M28.xls
103		2-NH ₂ -püridiin	5.27	9.75	0.51	0.01	T	S, I	M41.xls
104		2,6-(NH ₂) ₂ -püridiin	3.45	4.53	0.22	0.01	T	S, I	M39.xls
105	2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	2-Me-püridiin	2.23	11.8	1.55	0.3	T	S, I	M28.xls
106		3-NH ₂ -püridiin	3.01	10.2	0.73	0.03	T	S, I	M37.xls
107		2,6-Me ₂ -püridiin	1.69	7.94	0.74	0.02	T	S, I	M28.xls
108		2,6-(NH ₂) ₂ -püridiin	2.88	7.23	0.13	0.01	T	S, I	M39.xls
109	2,6-(NH ₂) ₂ -püridiin	2,6-Cl ₂ -4-NO ₂ -C ₆ H ₂ P ₁ (pyrr)	6.57	4.83	0.35	0.02	T	S, I	281003A.xls
110	2-NH ₂ -püridiin	2,6-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	4.1	4	0.34	0.02	T	S, I	230101.xls
111		2,6-Me ₂ -püridiin	8.08	8.66	0.34	0.01	T	S, I	M41.xls
112	2,6-Cl ₂ -4-NO ₂ -C ₆ H ₂ P ₁ (pyrr)	4-MeO-püridiin	2.6	7.6	0.22	0.01	T	S, I	250101.xls
113	4-MeO-püridiin	Püridiin	5.31	8.91	1.72	0.03	T	S, I	M42.xls
114	3-NH ₂ -püridiin	2,6-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ P ₁ (pyrr)	4.4	4.0	0.06	0.01	T	S, I	230101.xls
115		2,6-Me ₂ -püridiin	7.76	6.31	0.05	0.02	T	S, I	M37.xls
116	2-Me-püridiin	Püridiin	10.0	10.8	0.77	0.07	T	S, I	M42.xls
117	Püridiin	OEP	11.8	<1	0.15	0.04	T	S, I	OEP19.xls
118		4-MeO-aniliin	9.5	5.4	0.66	0.03	T	S, I	180601.xls
119		2-Me-kinoliin-8-amiin	13.0	1.30	1.01	0.02	T	S, I	OEP19.xls
120	OEP	2-Me-kinoliin-8-amiin	<1	2.05	0.83	0.05	T	S, I	OEP19.xls
121	4-MeO-aniliin	2-Me-kinoliin-8-amiin	4.8	1.8	0.31	0.02	T	S, I	180601.xls
122	2-Me-kinoliin-8-amiin	N,N-Me ₂ -aniliin	0.50	4.9	0.07	0.01	T	S, I	230401.xls
123		Aniliin	2.3	8.1	0.95	0.07	T	S, I	160401.xls
124		TPP	2.72	<1	1.15	0.05	T	S, I	TPPKIN.xls
125		2-MeO-püridiin	1.09	7.85	1.58	0.05	T	S, I	Kin607.xls
126	N,N-Me ₂ -aniliin	Aniliin	2.9	6.1	0.77	0.02	T	S	230401.xls

127	Aniliin	5-NO ₂ -bensimidasool	5.4	2.7	0.22	0.02	T	S, I	160401.xls
128		1-Napht-NH ₂	20.6	7.88	0.85	0.03	T	S	290103A.xls
129	2-Me-aniliin	4-Br-aniliin	25.0	9.41	1.07	0.01	T	S, I	240103.xls
130		1-Napht-NH ₂	40.3	24.9	0.74	0.01	T	S, I	240103A.xls
131		2-MeO-püridiin	28.2	6.56	0.56	0.05	T	S	070303A.xls
132	TPP	2-MeO-püridiin	<1	9.18	0.47	0.05	T	S, I	TPP607mod.xls
133		3-Cl-püridiin	<1	8.25	0.90	0.05	T	S, I	TPP3CIPy.xls
134	5-NO ₂ -bensimidasool	MePh ₂ P	5	7	0.43	0.01	T	S, I	070201.xls
135		3-Cl-püridiin	7.70	16.1	0.85	0.03	T	S, I	5NBI3Cl.xls
136	TMP	3-Cl-püridiin	<1	14.1	0.60	0.02	T	S, I	TMP1307+.xls
137		2-MeO-püridiin	<1	13.0	0.23	0.02	T	S, I	TMP1307+.xls
138	MePh ₂ P	2-MeO-püridiin	9	4.8	0.03	0.03	T	S, I	070201.xls
139	TCPP	3-Cl-püridiin	<1	12.2	0.32	0.05	T	S, I	TCP2MeOPy&3CIPy.xls
140		2-MeO-püridiin	<1	6.47	0.08	0.05	T	S, I	TCP2MeOPy&3CIPy.xls
141	2-MeO-püridiin	1-Napht-NH ₂	7.84	38.3	0.16	0.02	T	S, I	070303.xls
142		3-Cl-püridiin	6.31	8.59	0.38	0.02	T	S, I	TMP1307+.xls
143	1-Napht-NH ₂	3-Cl-püridiin	3.36	12.4	0.24	0.06	T	S	300103.xls
144		2,4-F ₂ -aniliin	13.1	26.6	1.37	0.01	T	S, I	230103A.xls
145		4-Br-aniliin	2.66	5.28	0.33	0.01	T	S, I	041102.xls
146	3-Cl-püridiin	4-Br-aniliin	15.2	4.03	0.11	0.02	T	S, I	300103A.xls
147		4-Br-aniliin	11	4.1	0.12	0.05	T	S, I	130601.xls
148	4-Br-aniliin	2-Cl-aniliin	1.27	8.56	1.57	0.05	T	S	190203.xls
149		2,4-F ₂ -aniliin	2.32	29.8	1.06	0.03	T	S	230103.xls
150		2,6-(MeO) ₂ -püridiin	4.2	4.9	1.77	0.02	T	S	130601.xls
151	2,4-F ₂ -aniliin	4-F-3-NO ₂ -aniliin	9.21	20.7	0.71	0.05	T	S, I	040303B.xls
152		4-CF ₃ -aniliin	6.46	4.63	0.35	0.06	T	S, I	040303.xls
153		3-NO ₂ -aniliin	25.7	8.38	0.75	0.06	T	S, I	130203A.xls
154	4-CF ₃ -aniliin	3-NO ₂ -aniliin	2.77	0.871	0.35	0.03	T	S, I	030303A.xls
155		2-Cl-aniliin	3.09	8.53	0.17	0.02	T	S, I	030303.xls
156		4-F-3-NO ₂ -aniliin	4.73	11.6	0.35	0.03	T	S	040303A.xls
157	2-Cl-aniliin	3-NO ₂ -aniliin	9.41	18.7	0.20	0.01	T	S, I	130203A.xls
158		4-F-3-NO ₂ -aniliin	11.4	14.2	0.17	0.01	T	S, I	130303.xls

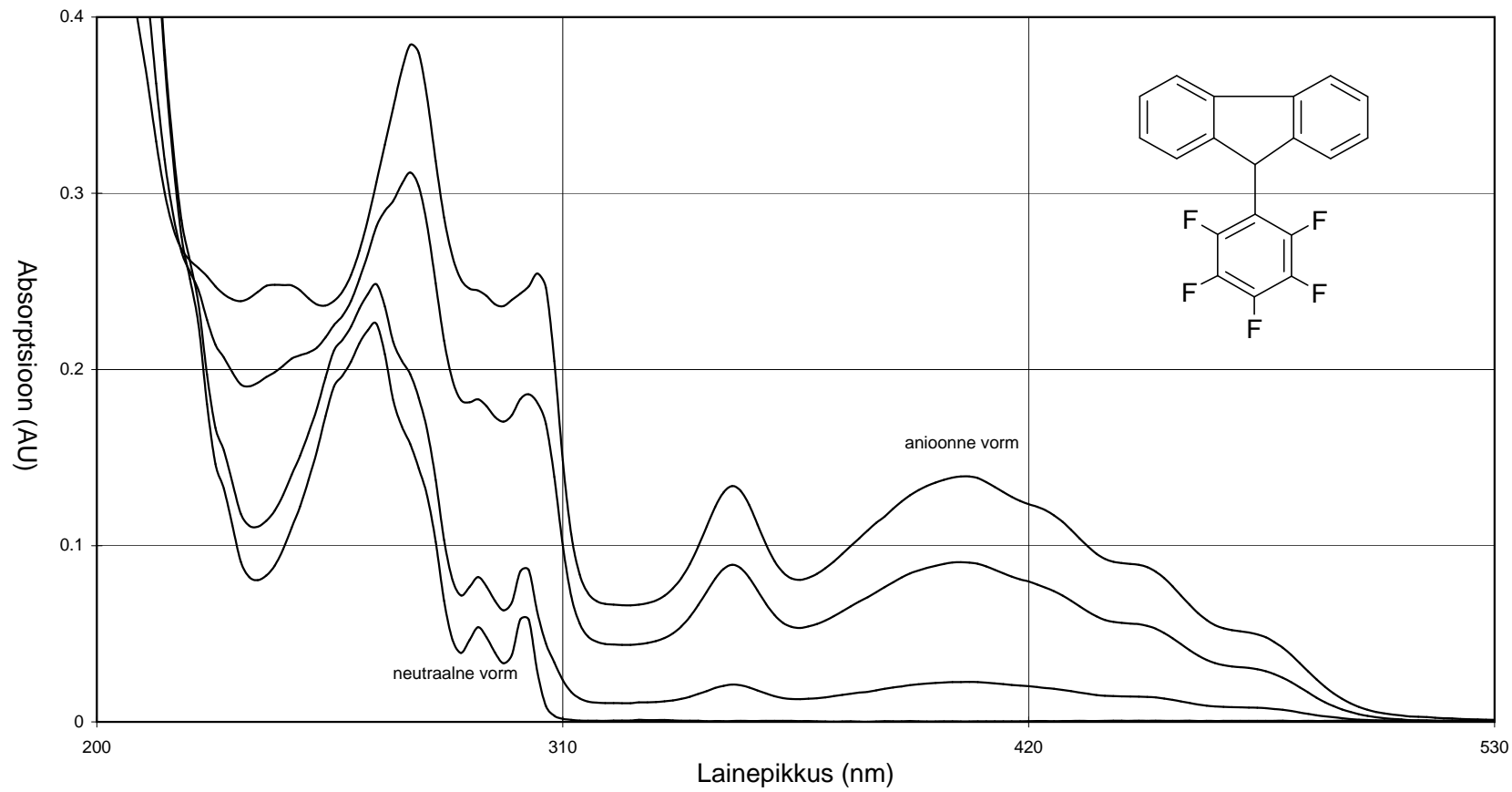
159	3-NO ₂ -aniliin	4-F-3-NO ₂ -aniliin	15.2	20.7	0.01	0.03	T	S, I	140203.xls
160		2,6-(MeO) ₂ -püridiin	18.9	4.48	0.04	0.02	T	S, I	100303.xls
161		4-NO ₂ -aniliin	14.3	1.58	1.51	0.04	T	S, I	140203B.xls
162		Ph ₃ P	18.9	1.62	0.07	0.04	T	S, I	100303B.xls
163	4-F-3-NO ₂ -aniliin	2,6-(MeO) ₂ -püridiin	7.08	3.63	0.05	0.04	T	S, I	100303A.xls
164		2-Cl-püridiin	6.83	9.47	0.88	0.03	T	S, I	180203.xls
165		Ph ₃ P	9.36	3.50	0.07	0.05	T	S, I	100303B.xls
166		4-NO ₂ -aniliin	15.8	1.25	1.40	0.07	T	S, I	140203A.xls
167	2,6-(MeO) ₂ -püridiin	Ph ₃ P	2.2	4.5	0.04	0.02	T	S, I	120201.xls
168		4-NO ₂ -aniliin	5.29	5.37	1.43	0.04	T	S, I	110303.xls
169		2-Cl-püridiin	5.46	5.54	0.85	0.02	T	S, I	26MeO2Cl.xls
170	Ph ₃ P	4-NO ₂ -aniliin	1.83	4.95	1.40	0.03	T	S, I	110303A.xls
171	2-Cl-püridiin	4-NO ₂ -aniliin	24.3	5.18	0.57	0.03	T	S, I	180203A.xls
172	4-NO ₂ -aniliin	2,5-Cl ₂ -aniliin	3.35	13.7	0.01	0.03	T	S, I	161202B.xls
173		2,6-Cl ₂ -aniliin	3.29	17.6	1.16	0.01	T	S, I	171202.xls
174		Ph ₂ NH	3.12	1.83	0.25	0.02	T	S, I	161202A.xls
175		2-NO ₂ -aniliin	2.80	6.04	1.40	0.01	T	S, I	171202B.xls
176	2,5-Cl ₂ -aniliin	Ph ₂ NH	14.5	1.94	0.25	0.02	T	S, I	161202.xls
177	Ph ₂ NH	2,6-Cl ₂ -aniliin	6.40	21.6	0.91	0.01	T	S, I	201102.xls
178		2-NO ₂ -aniliin	3.61	8.20	1.18	0.01	T	S, I	190203A.xls
179	2,6-Cl ₂ -aniliin	4-Cl-2-NO ₂ -aniliin	12.8	38.6	1.30	0.04	T	S, I	060303A.xls
180		2-NO ₂ -aniliin	13.3	10.7	0.25	0.02	T	S, I	171202A.xls
181	2-NO ₂ -aniliin	4-Cl-2-NO ₂ -aniliin	6.62	22.1	0.97	0.07	T	S, I	060303.xls

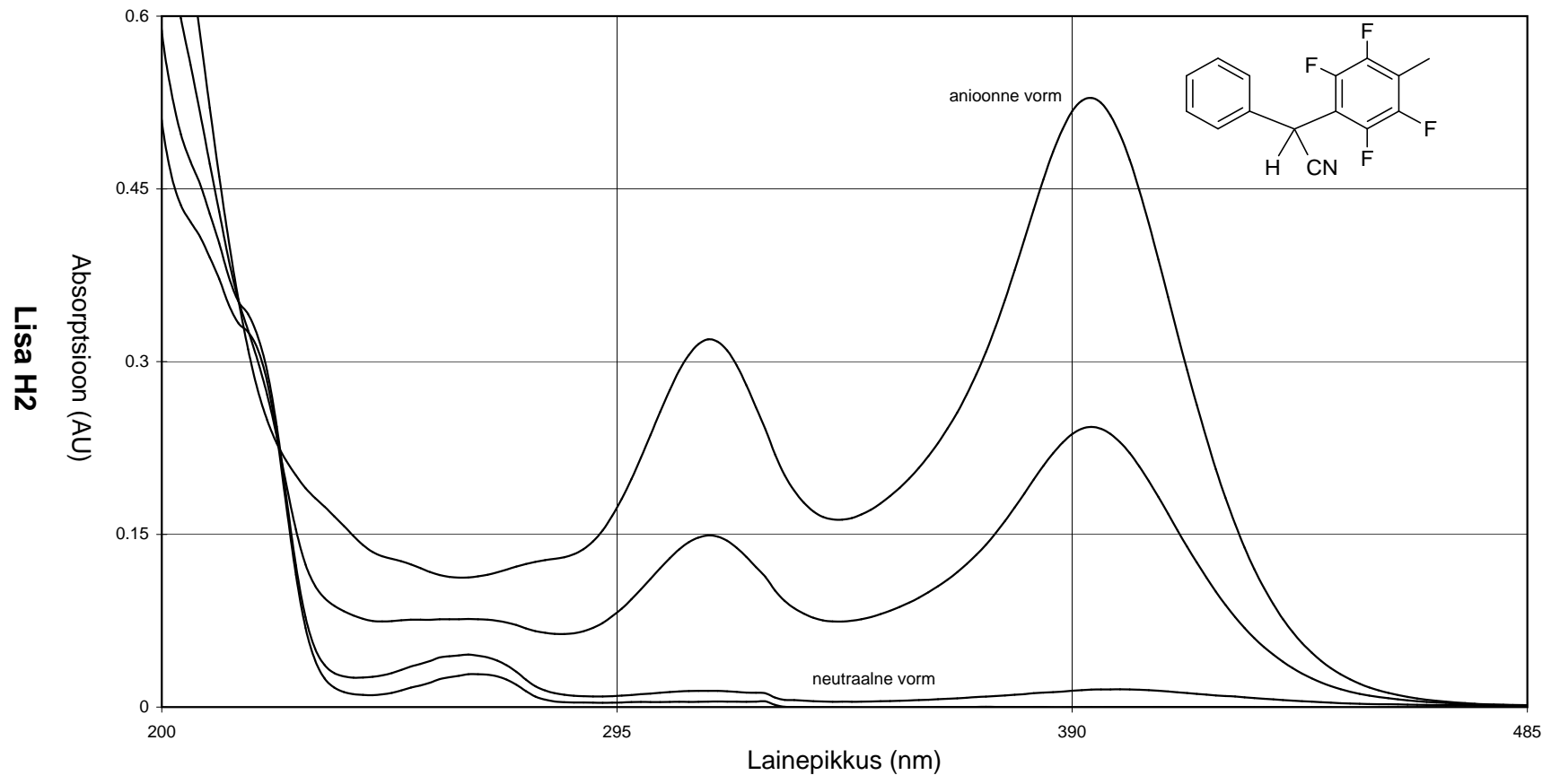
$$\Delta pK_a = pK_a(A2) - pK_a(A1)$$

Tiitrimiseks kasutatud hape: T-CF₃SO₂OH, M-CH₃SO₂OH

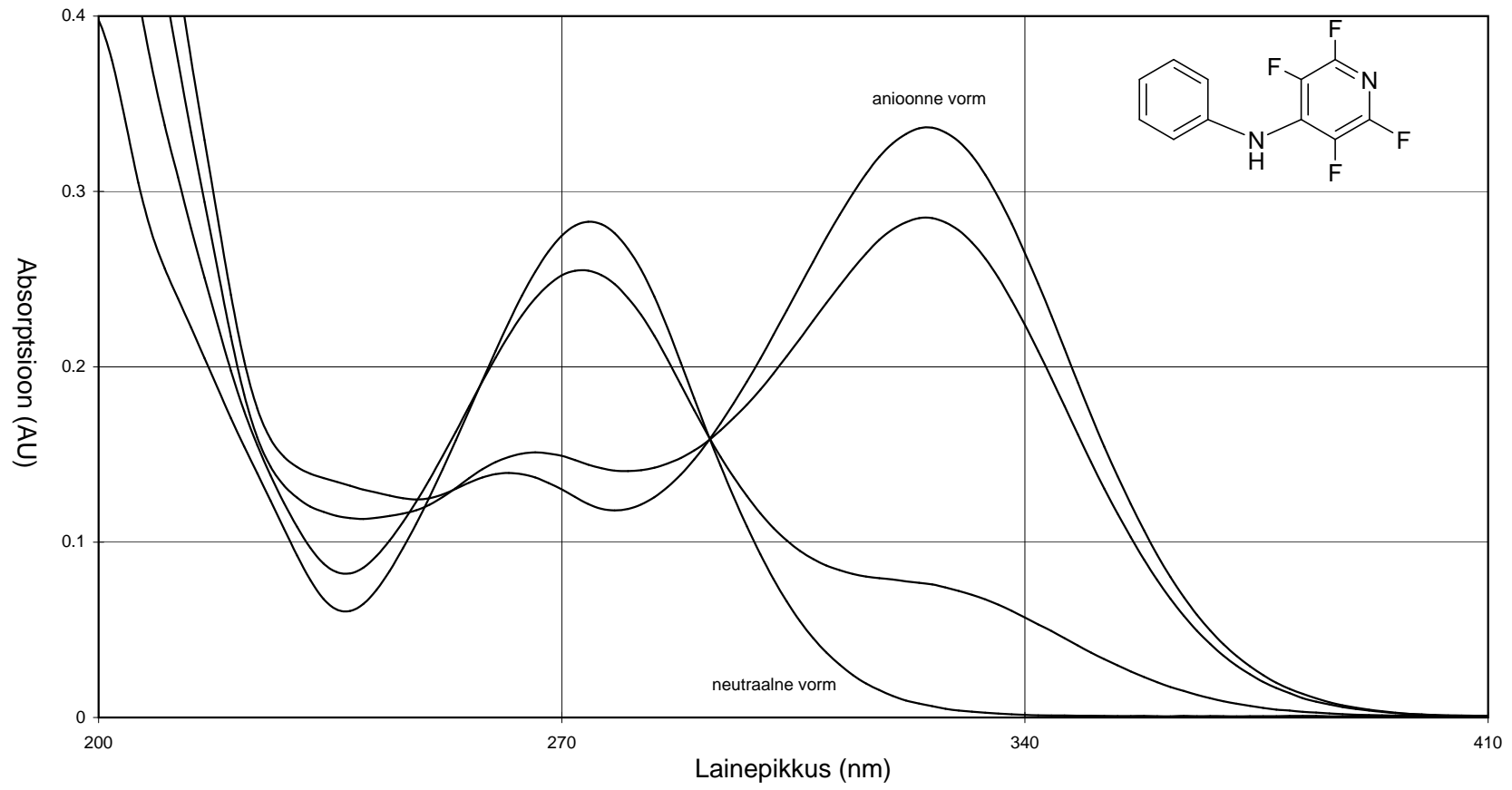
Arvutusmeetod: S-arvutatud UV-Vis spektrist vähimruutude meetodiga, I-arvutatud UV-Vis spektrist isosbestiliste punktide järgi, NV-üks alustest on "nähtamatu", arvutatud moolide järgi

Lisa H1

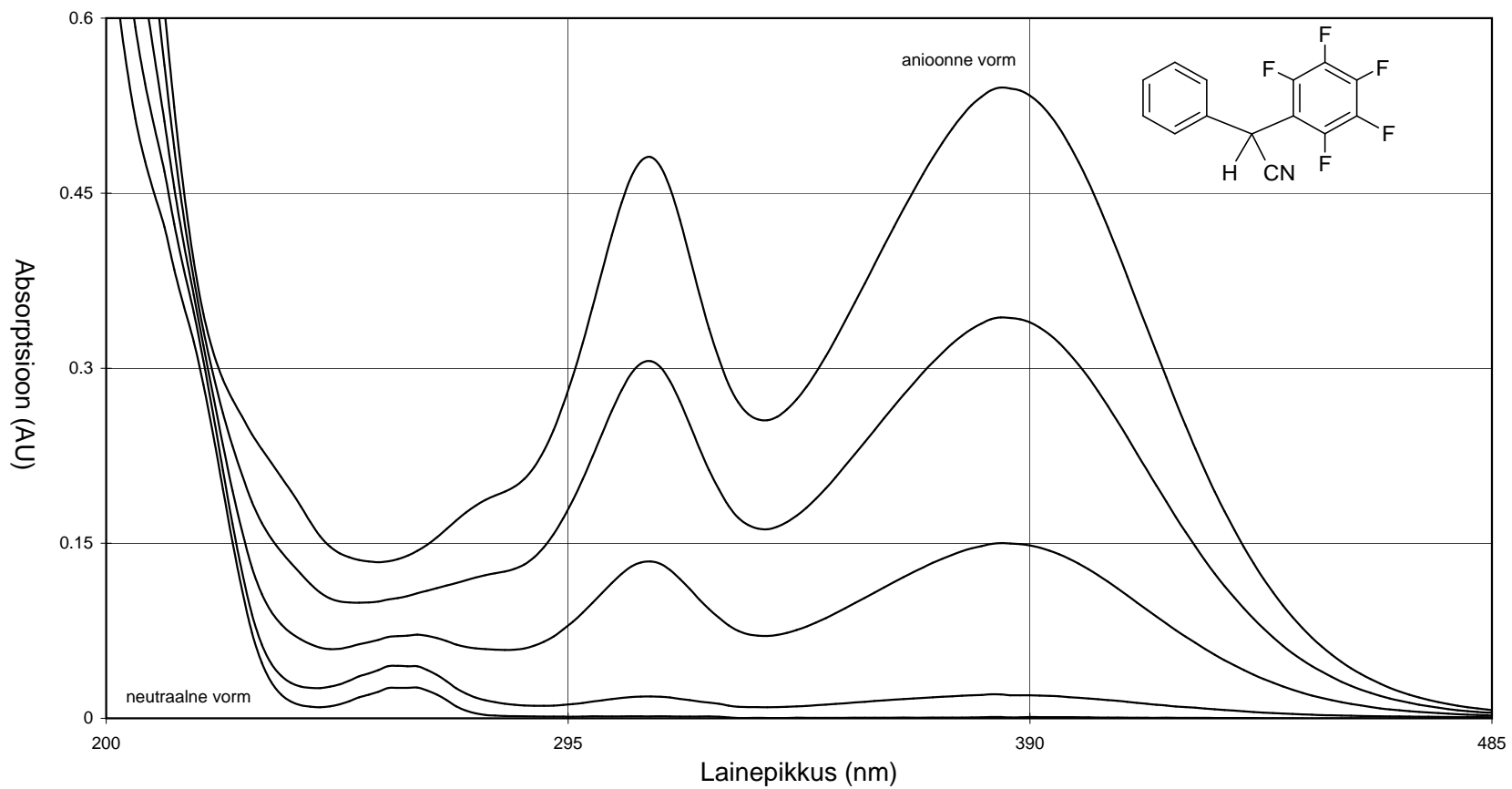




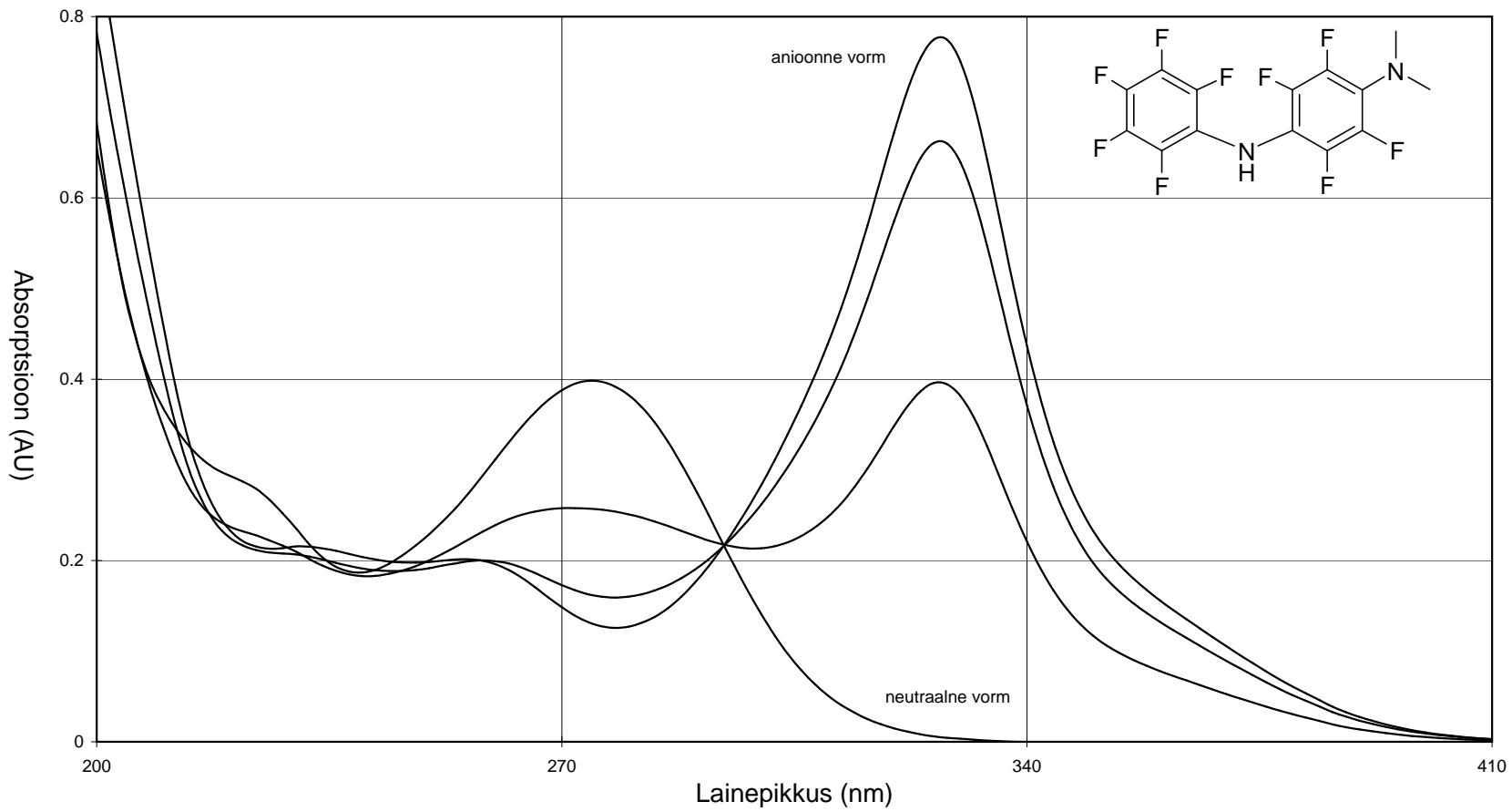
Lisa H3



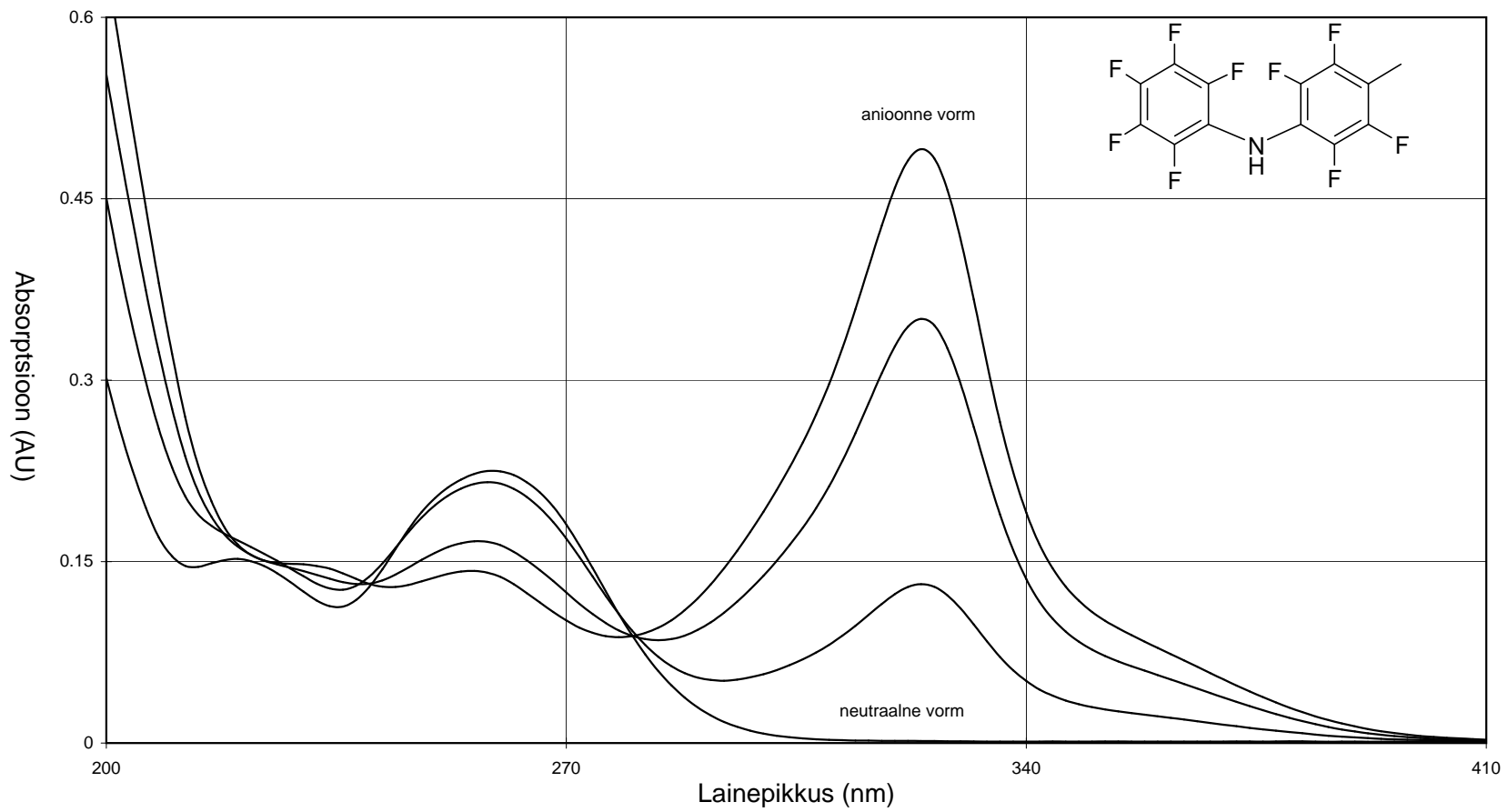
Lisa H4



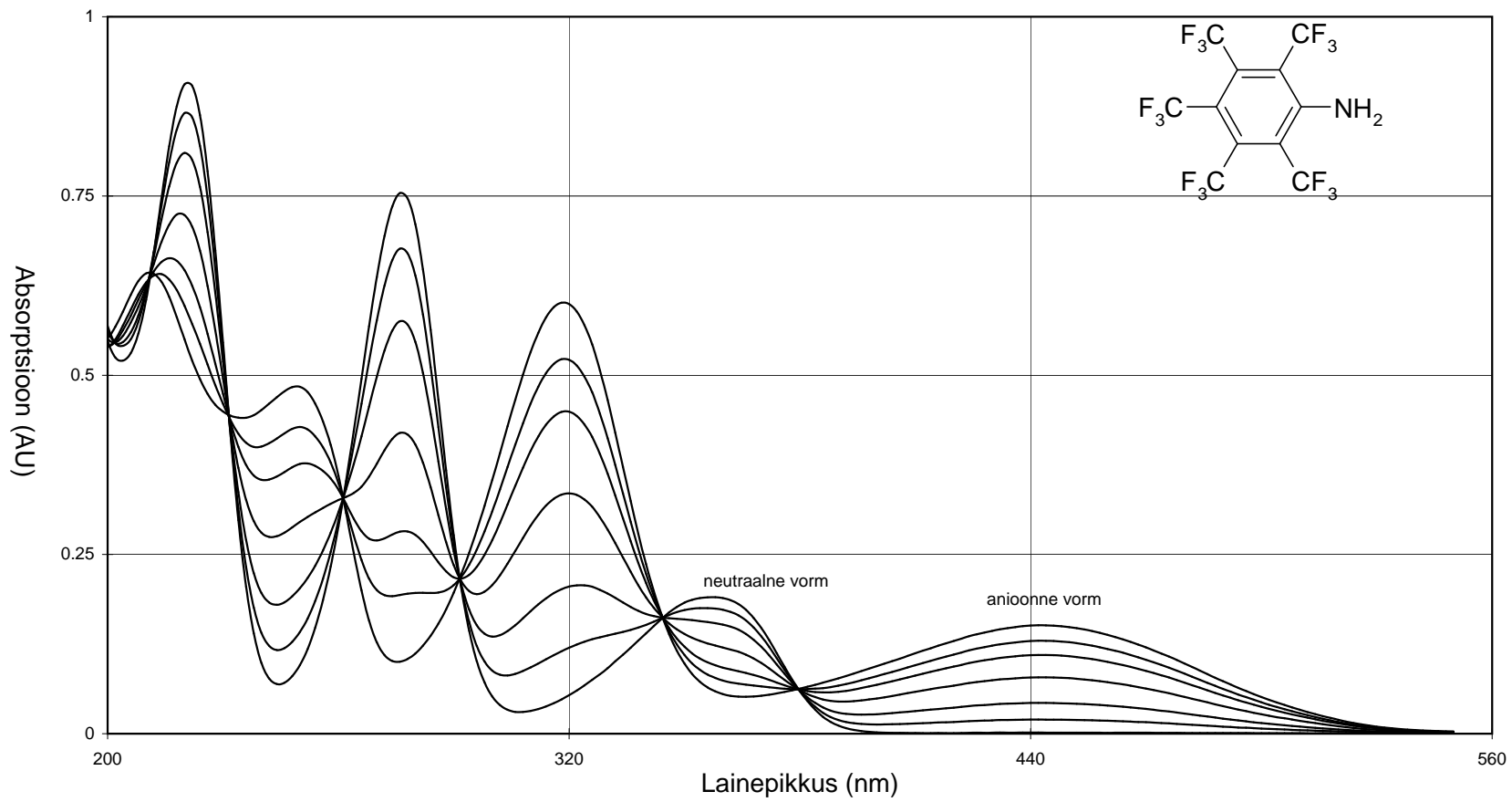
Lisa H5

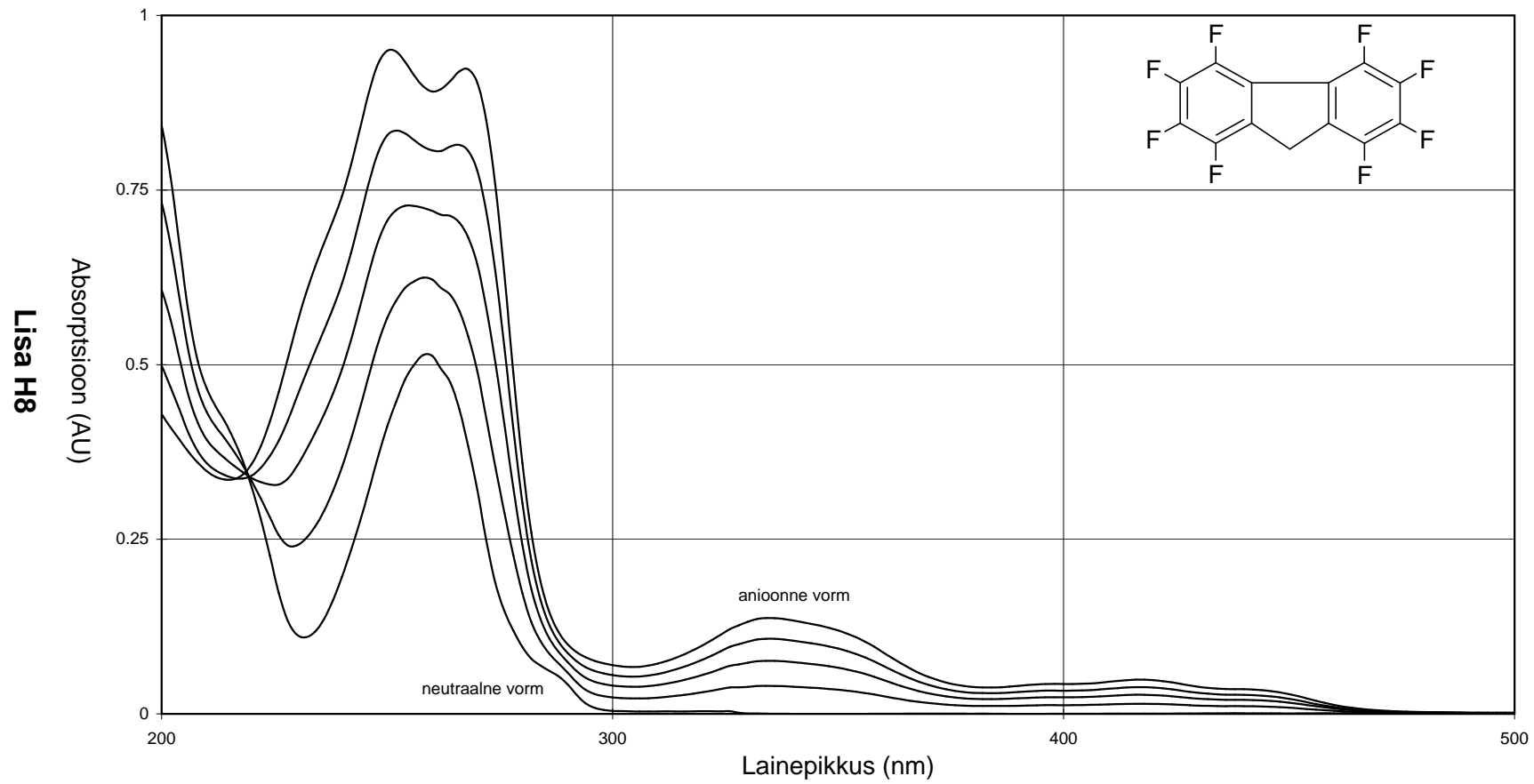


Lisa H6

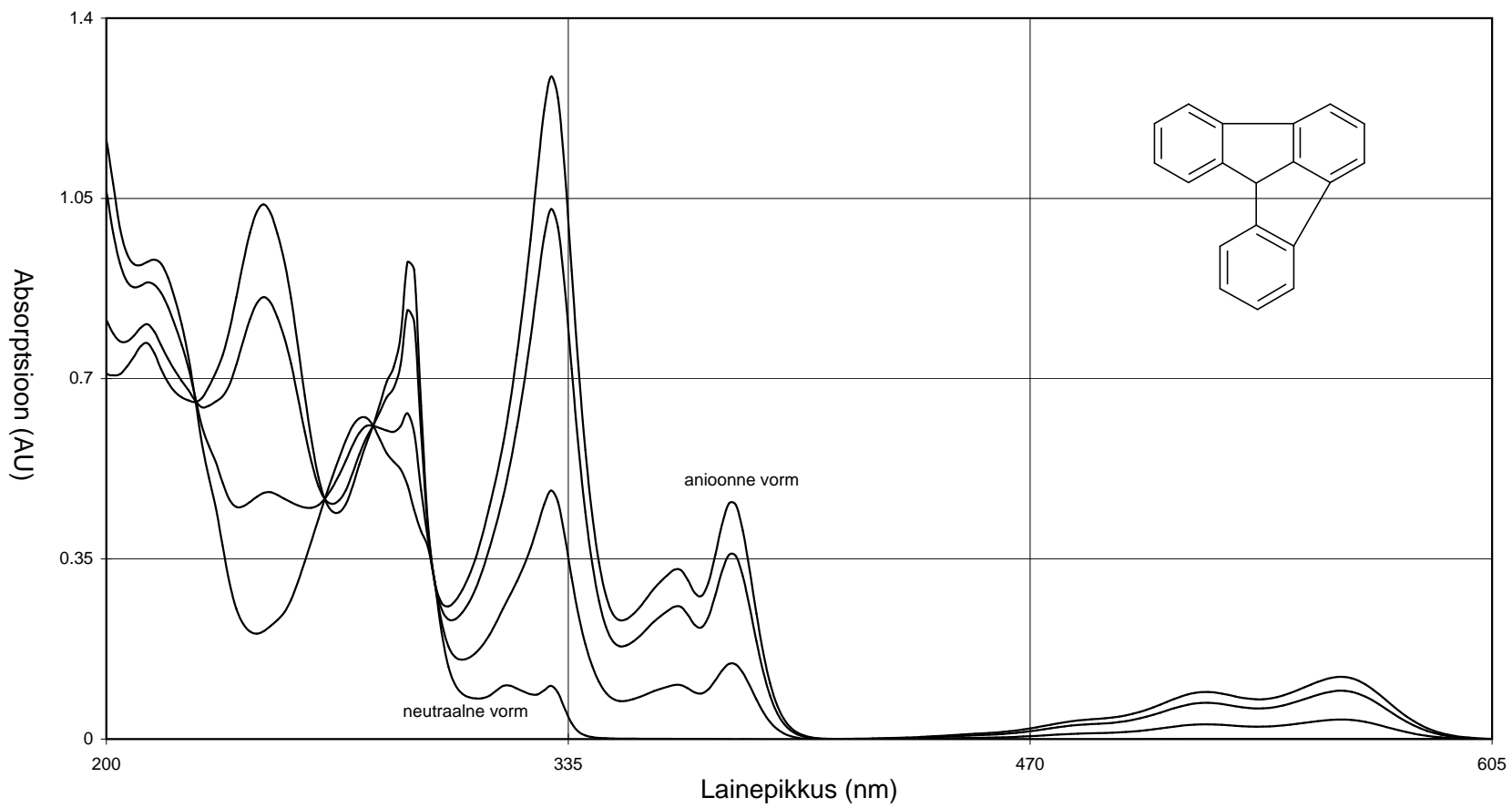


Lisa H7

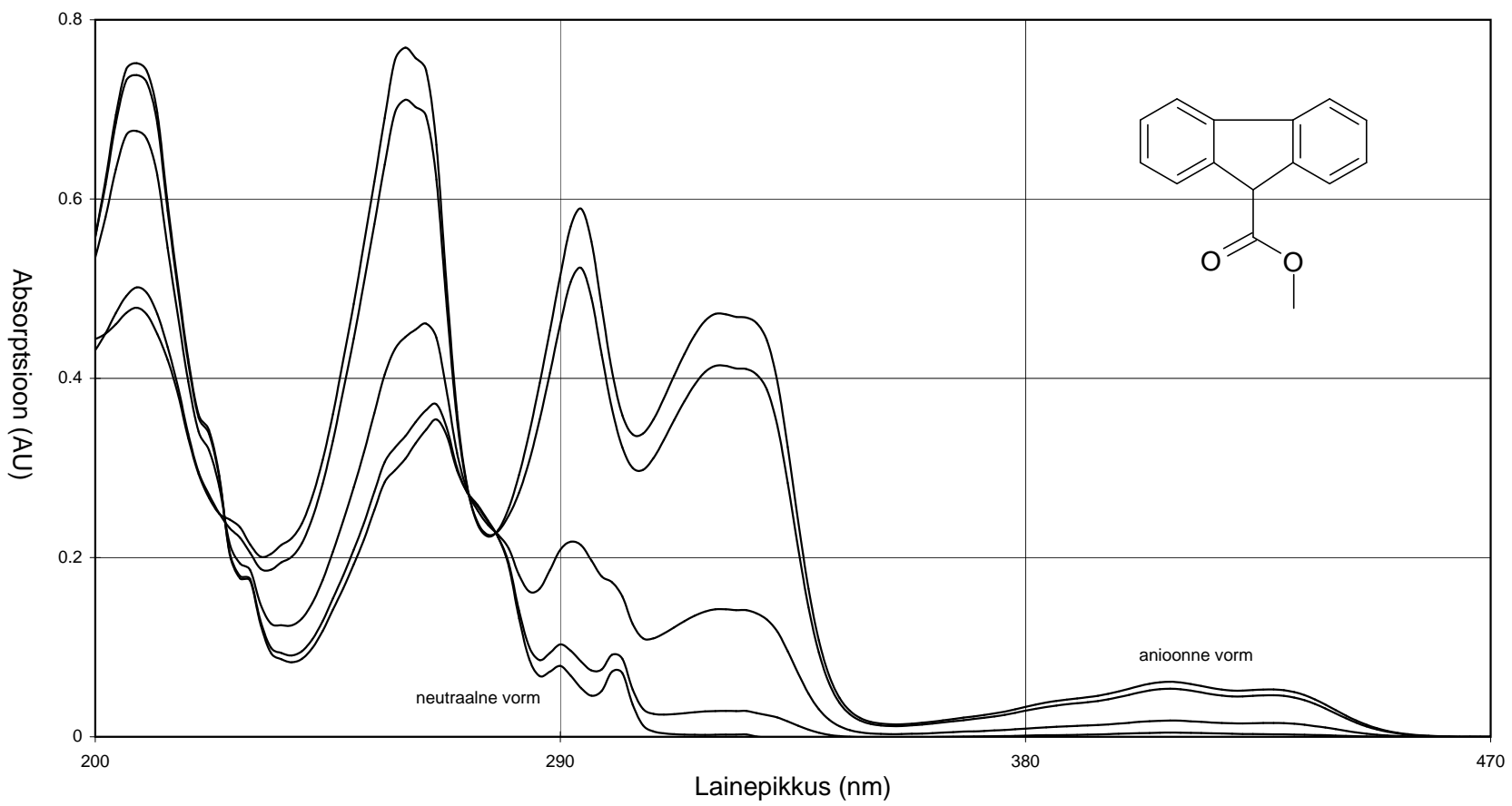




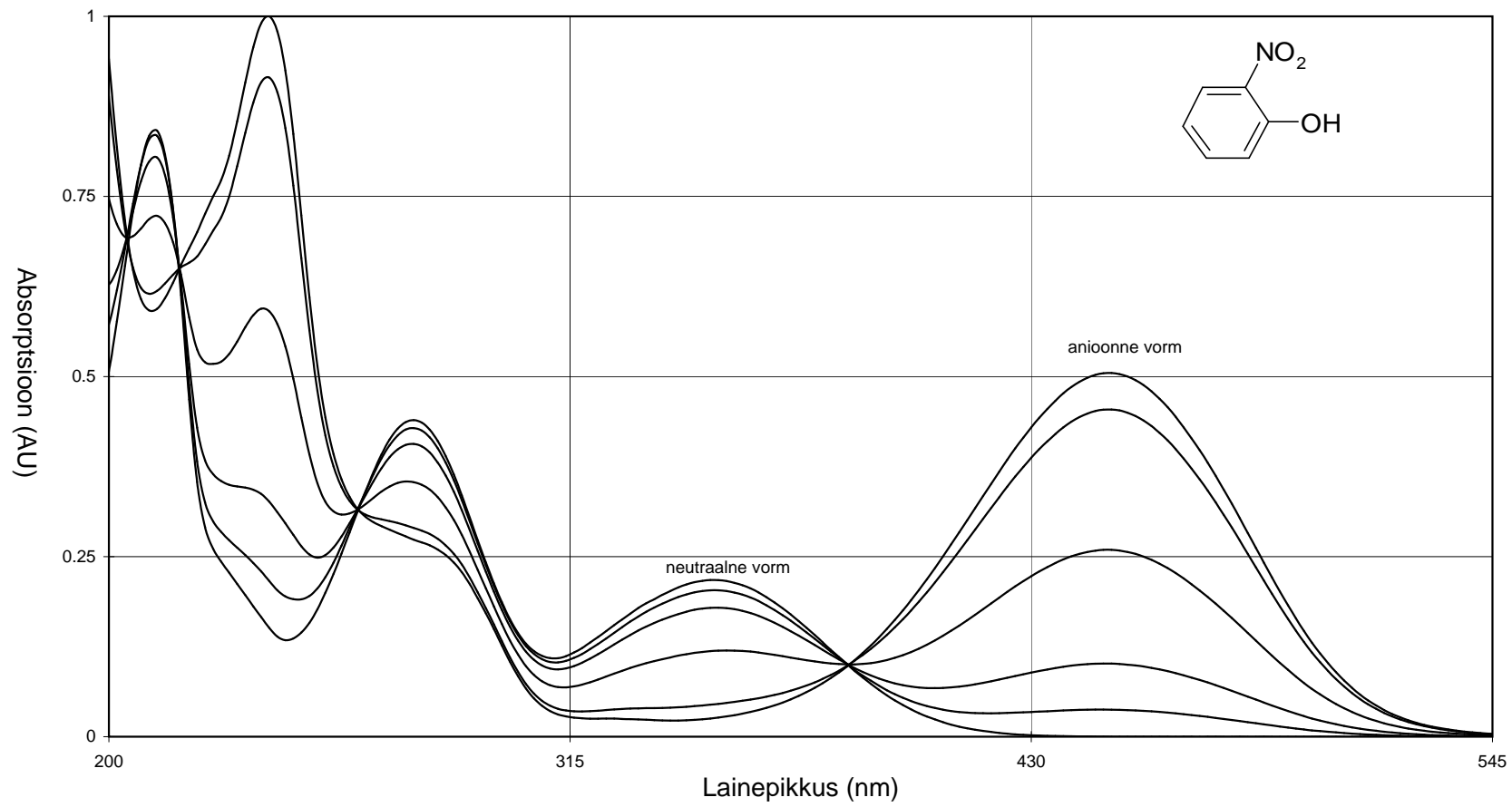
Lisa H9



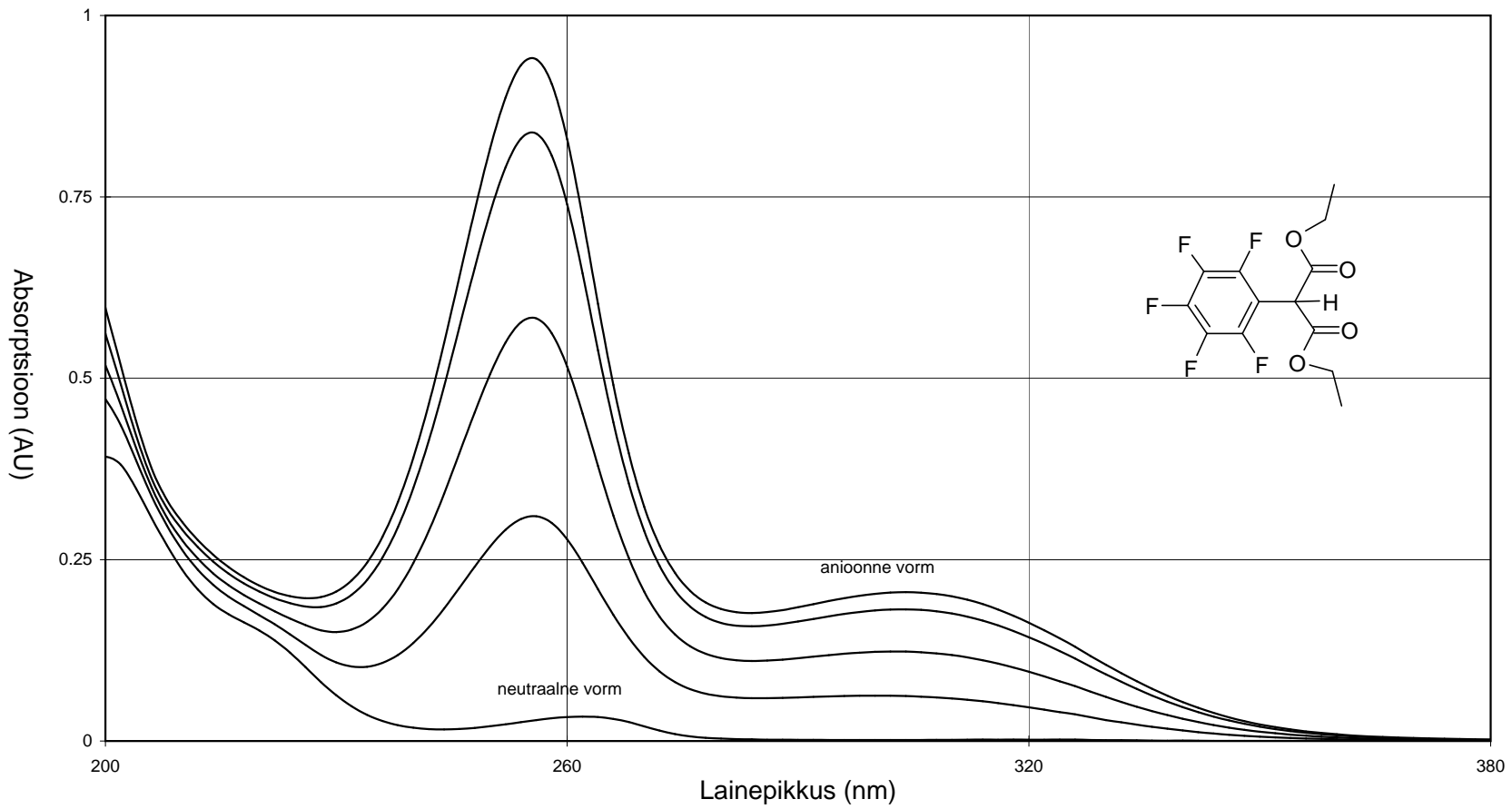
Lisa H10



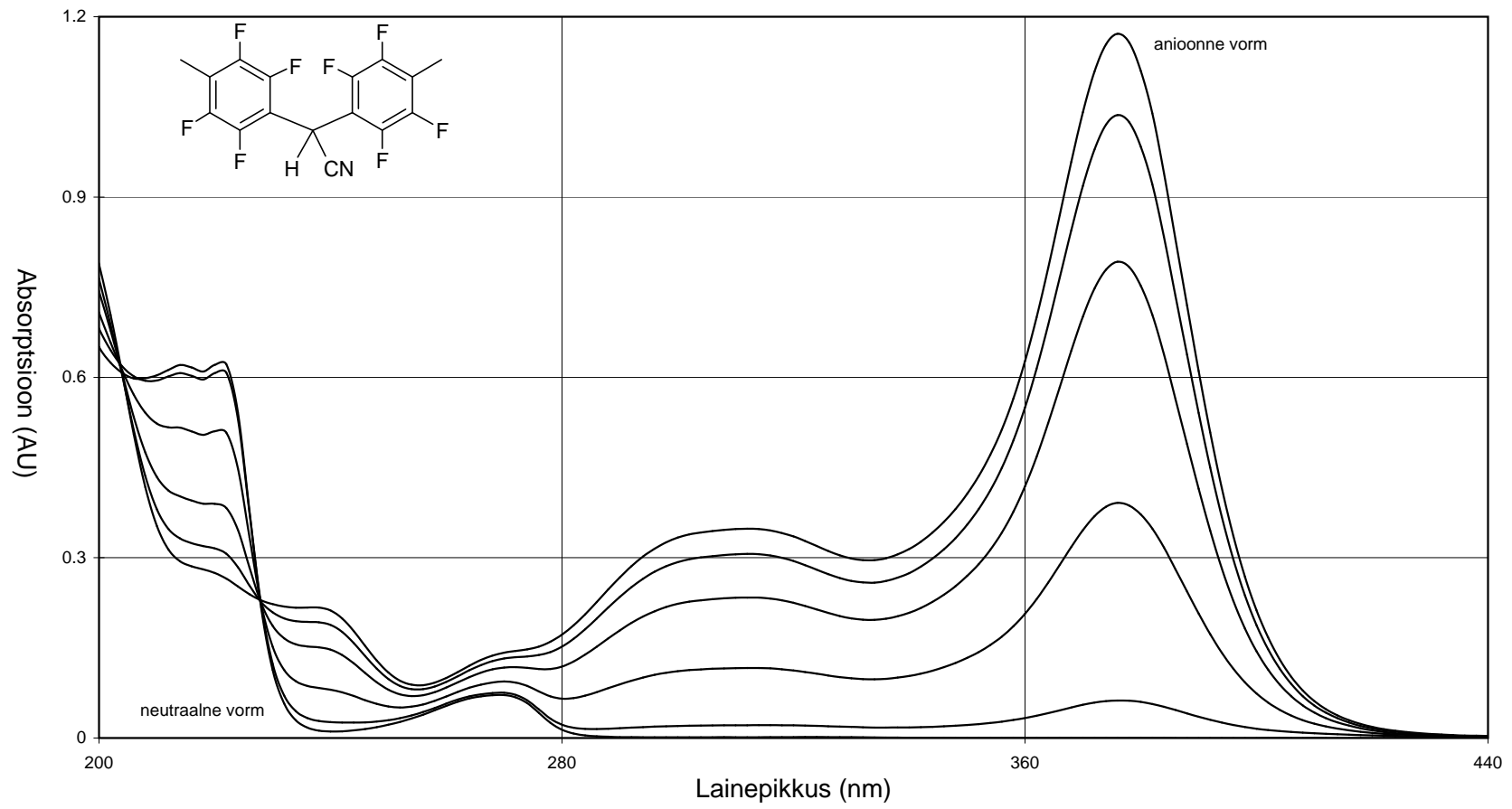
Lisa H11



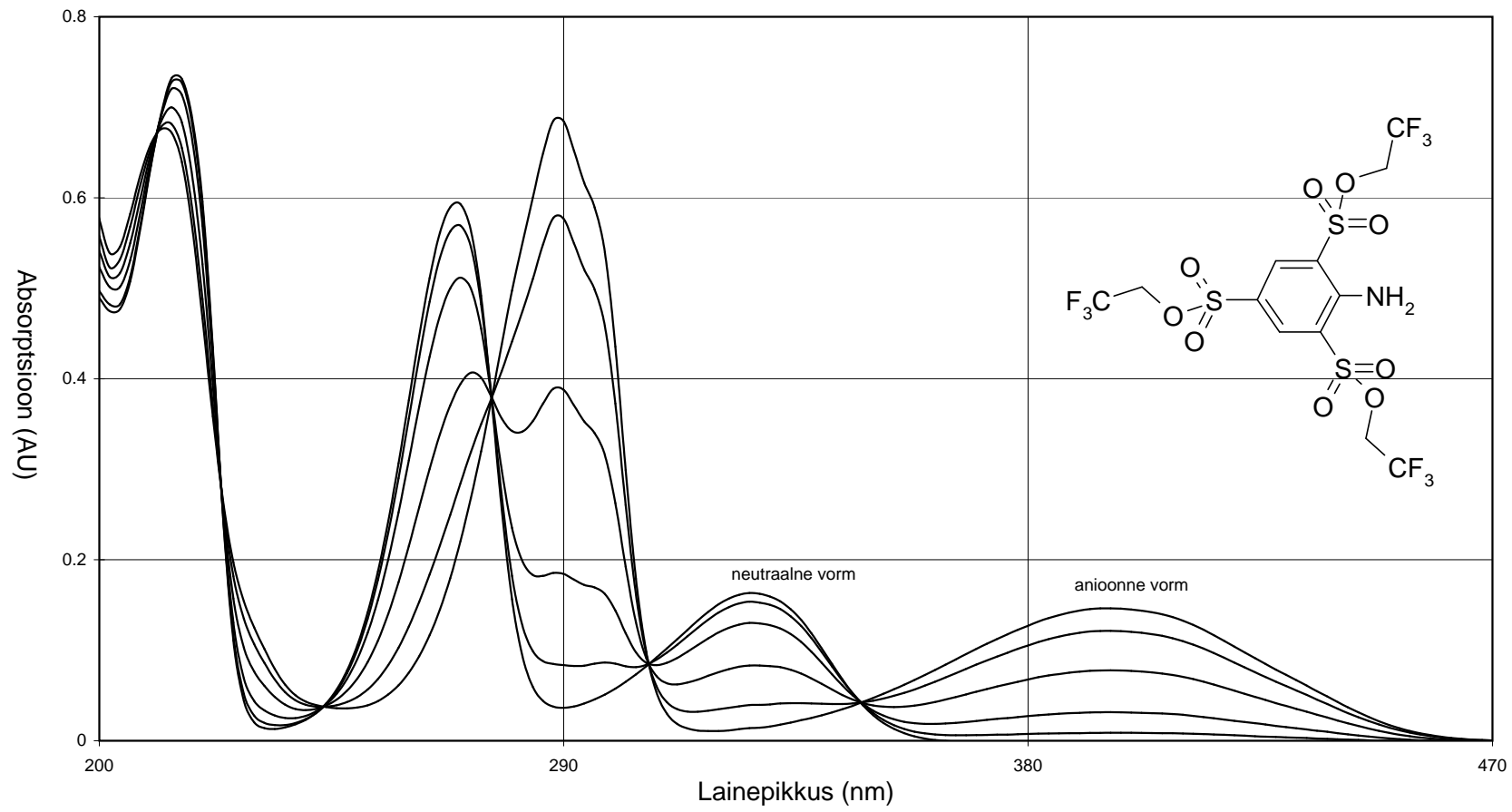
Lisa H12



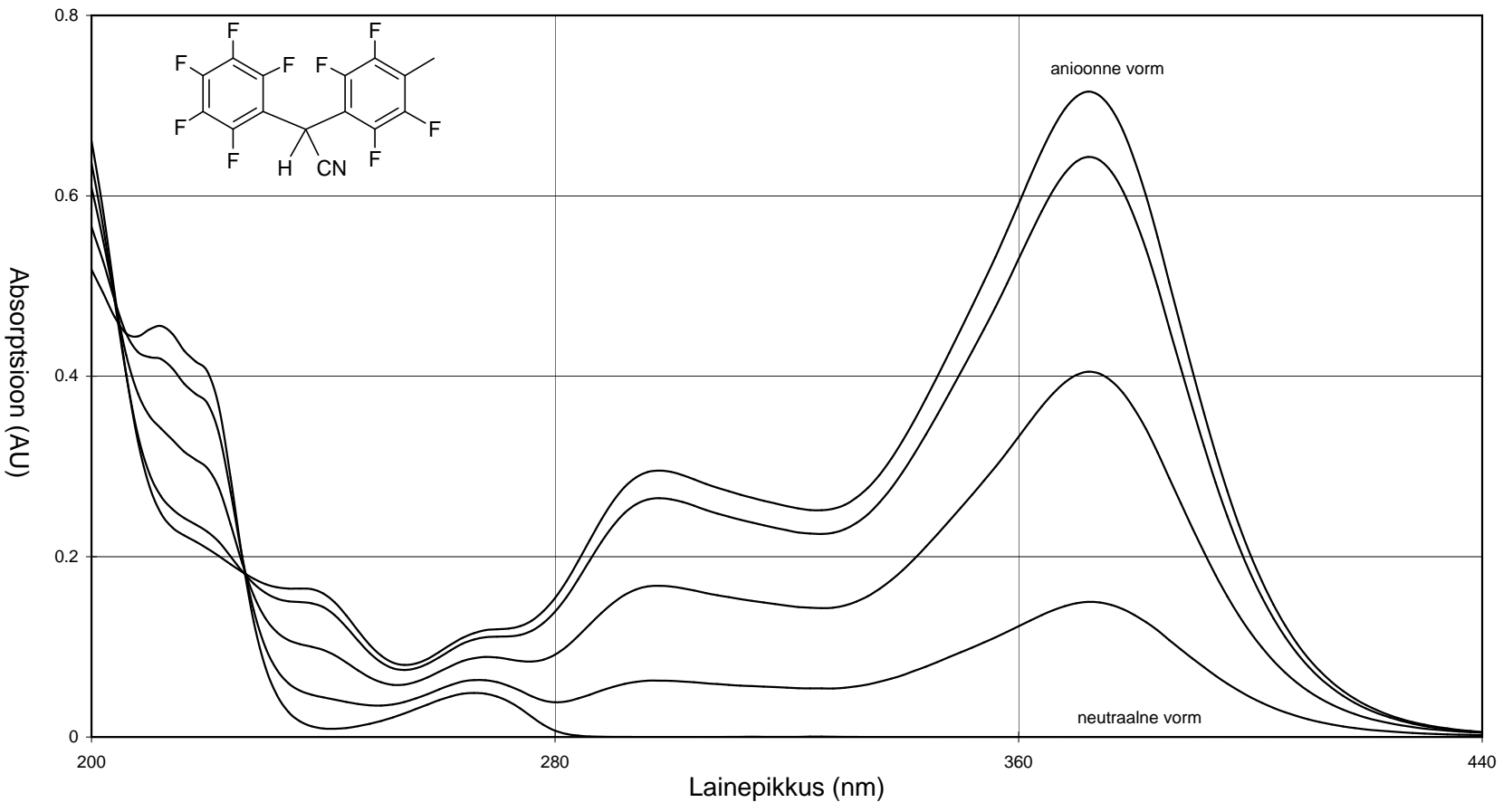
Lisa H13



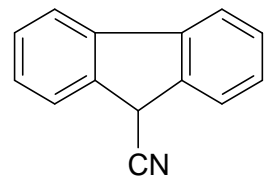
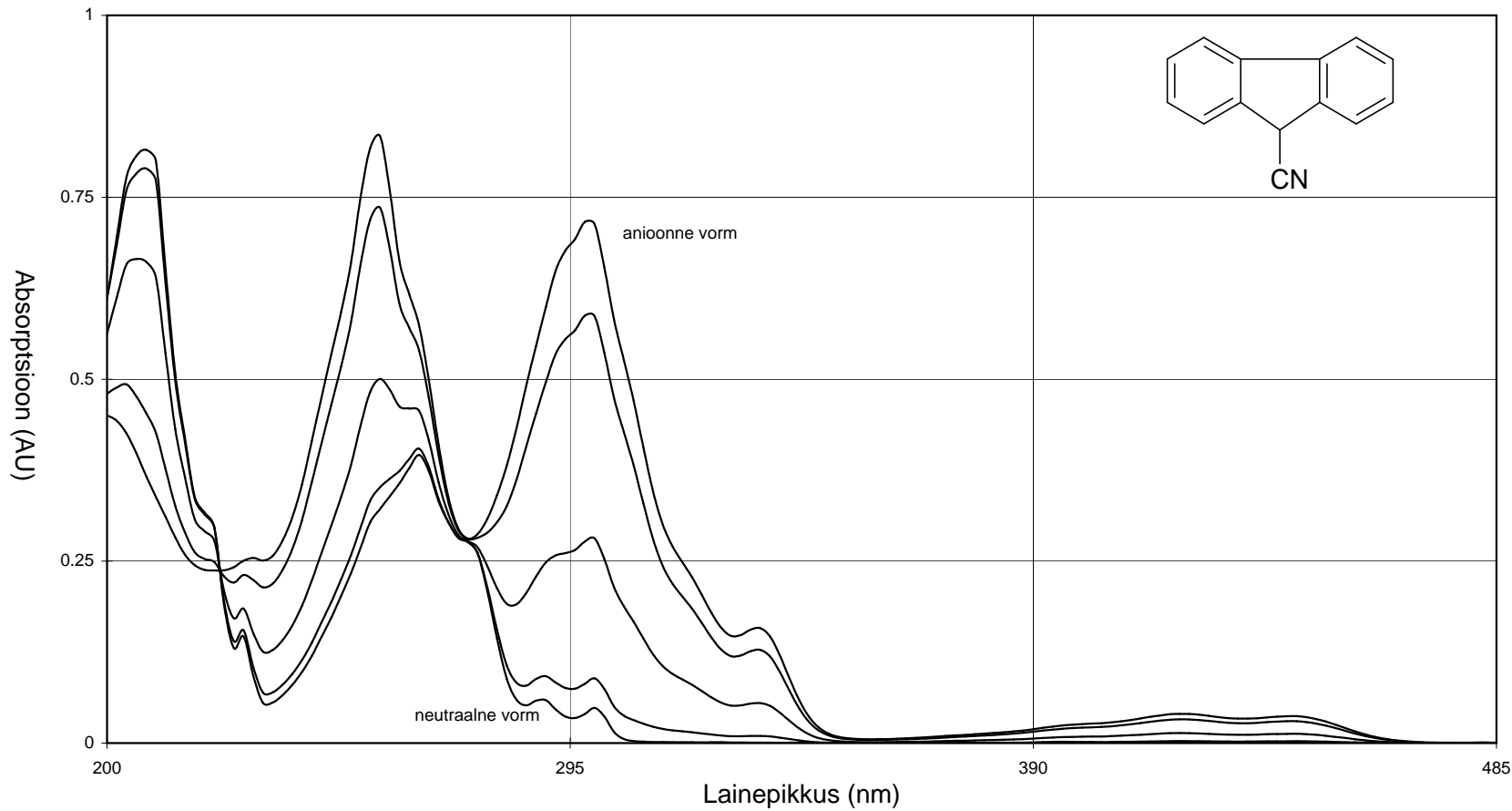
Lisa H14



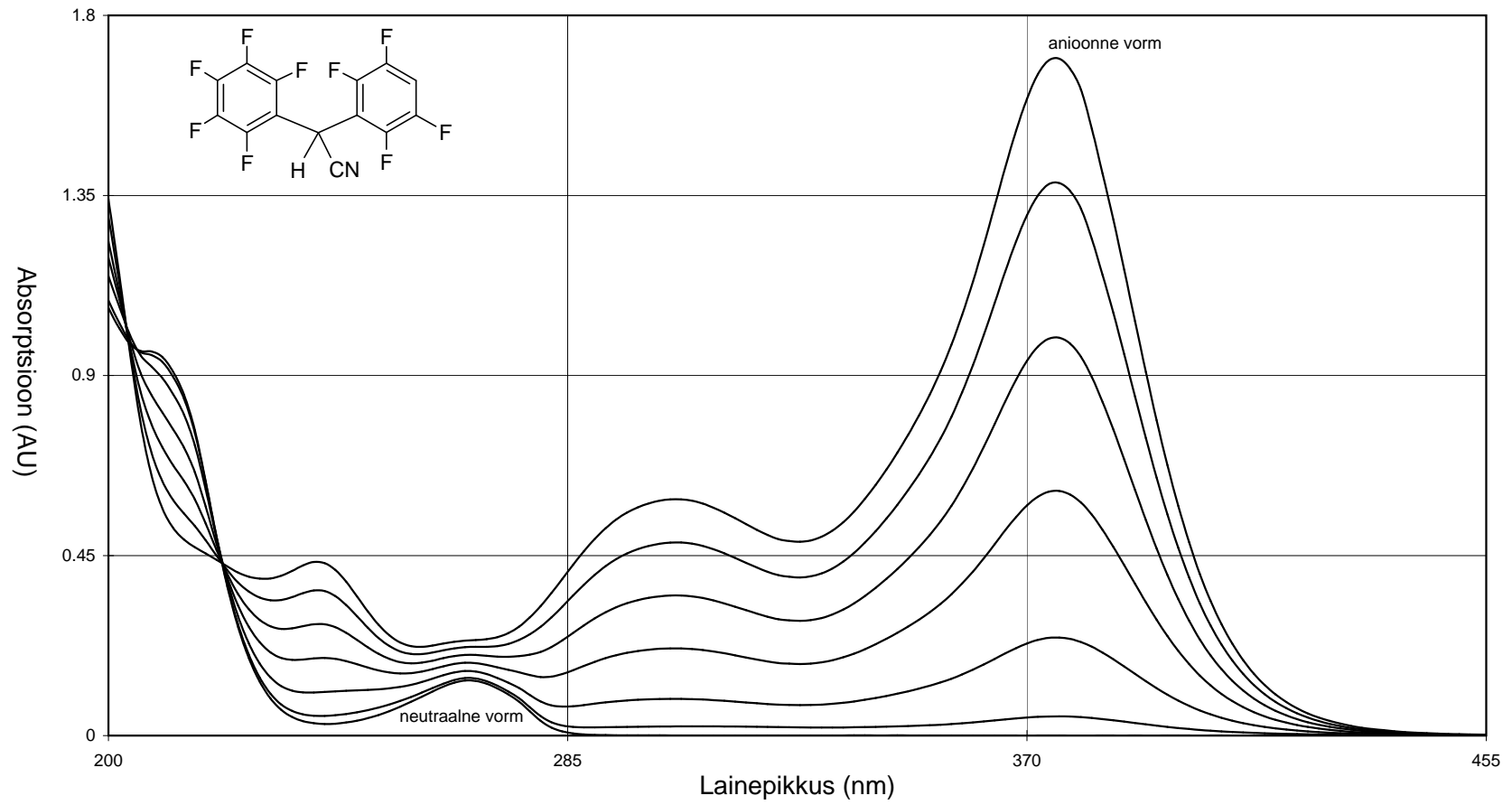
Lisa H15



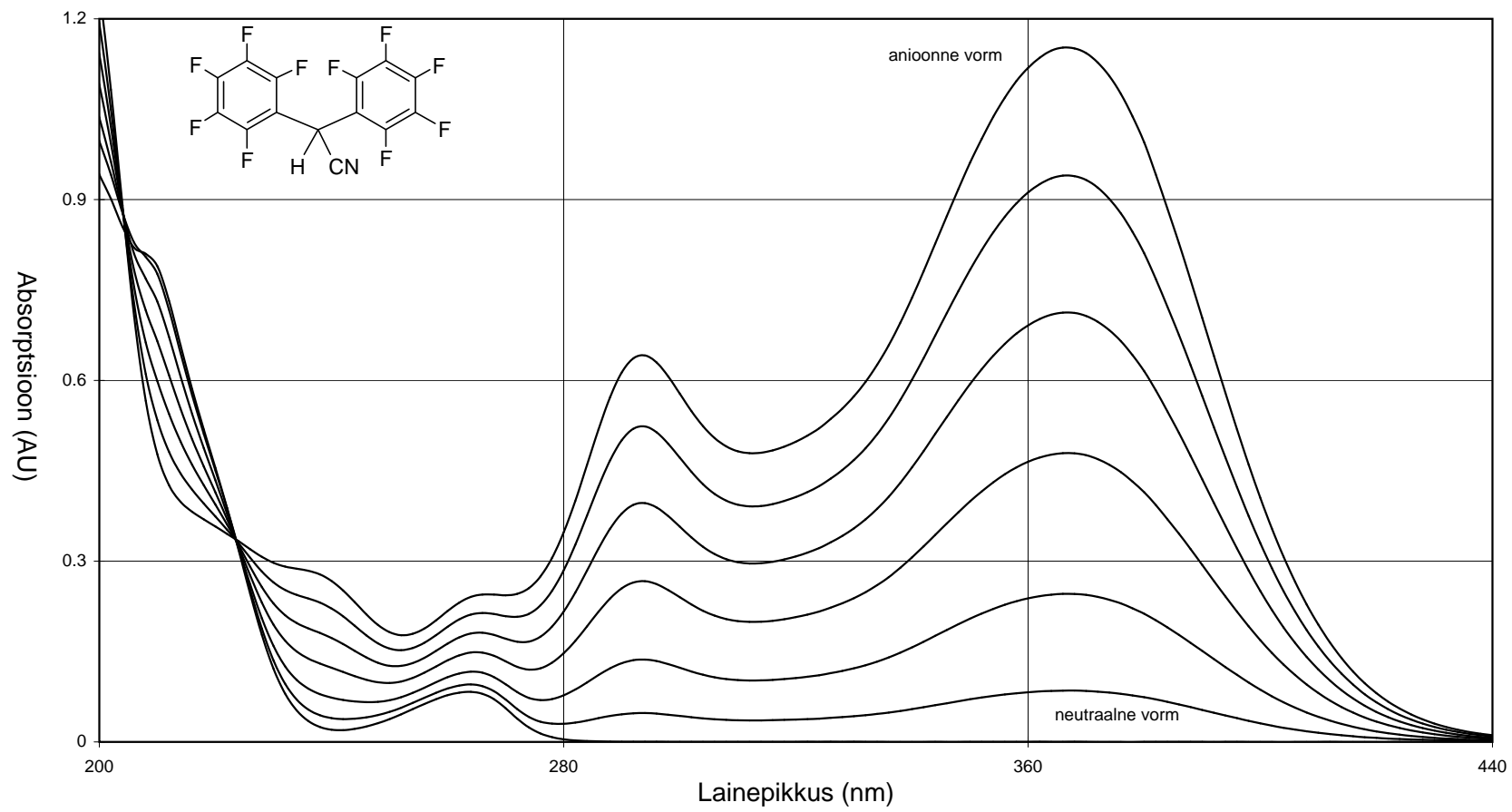
Lisa H16



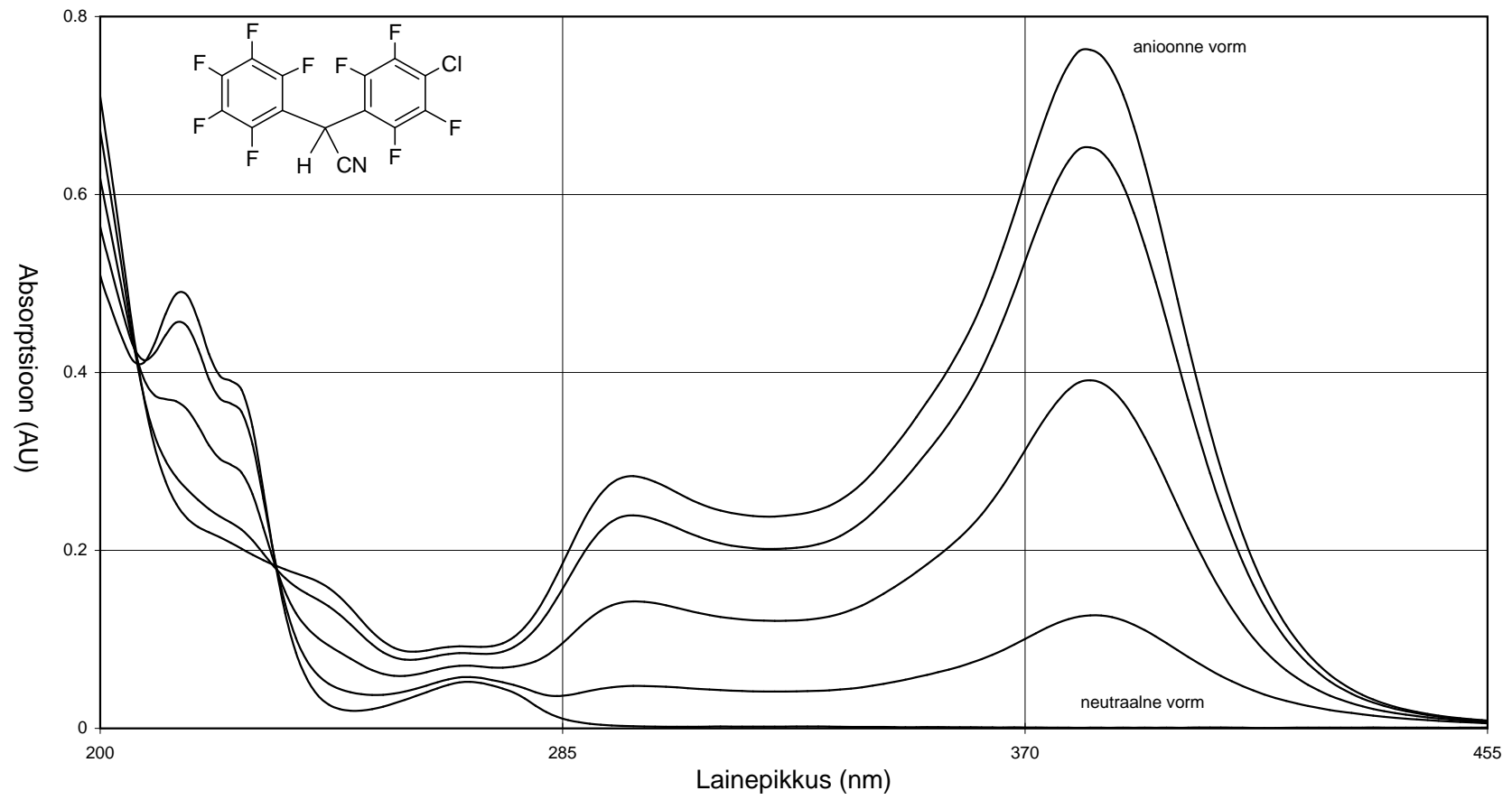
Lisa H17

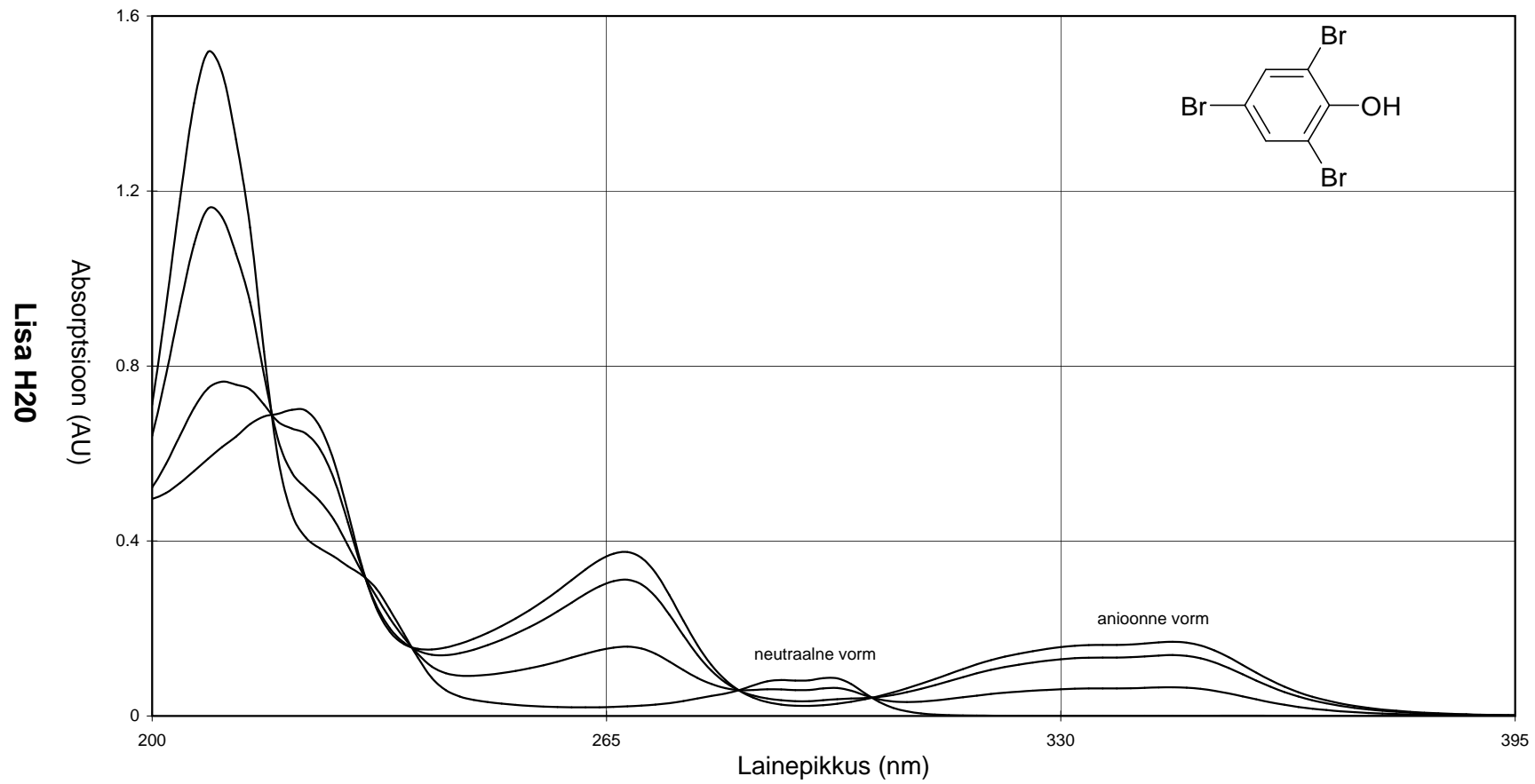


Lisa H18

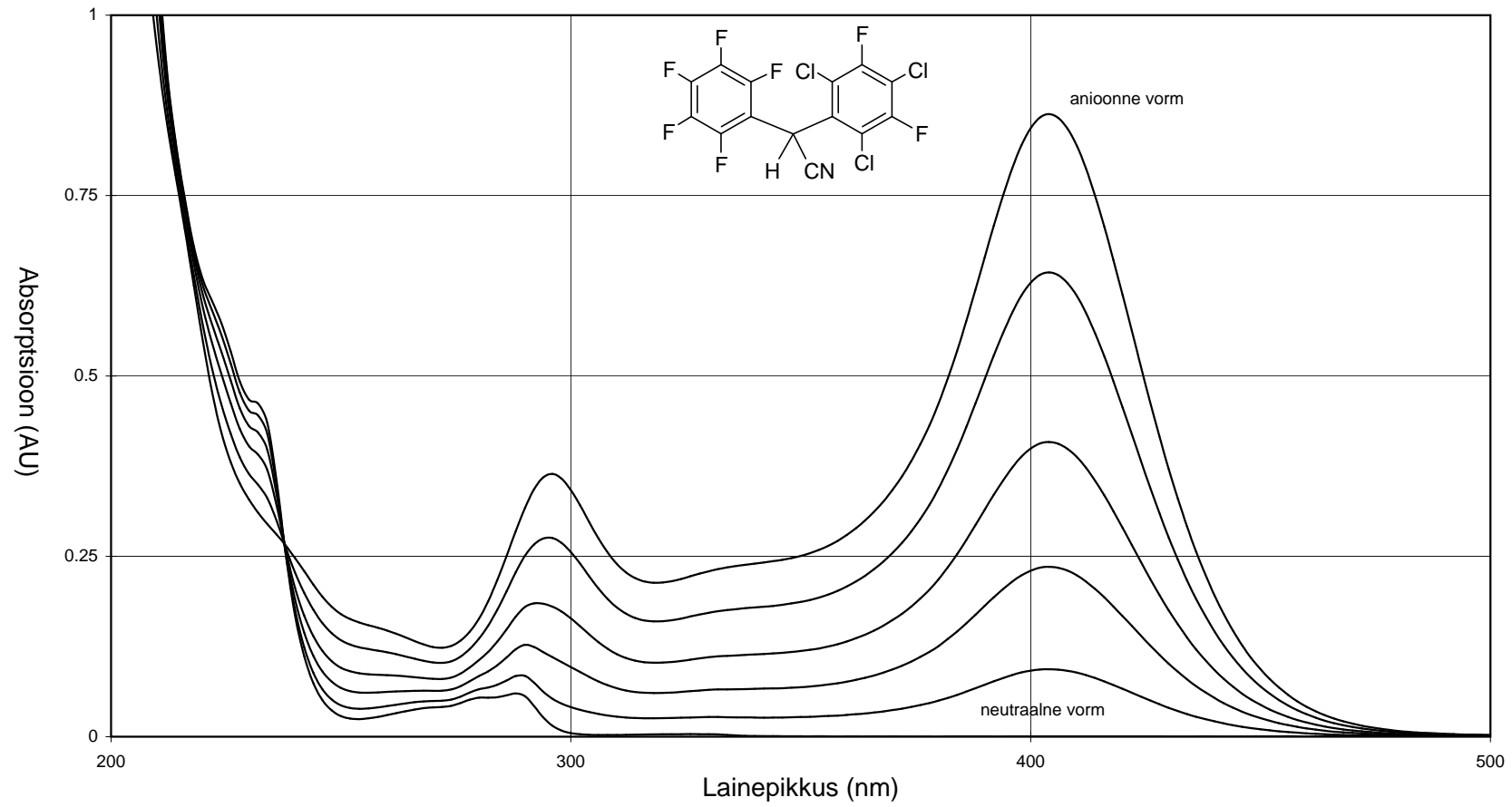


Lisa H19

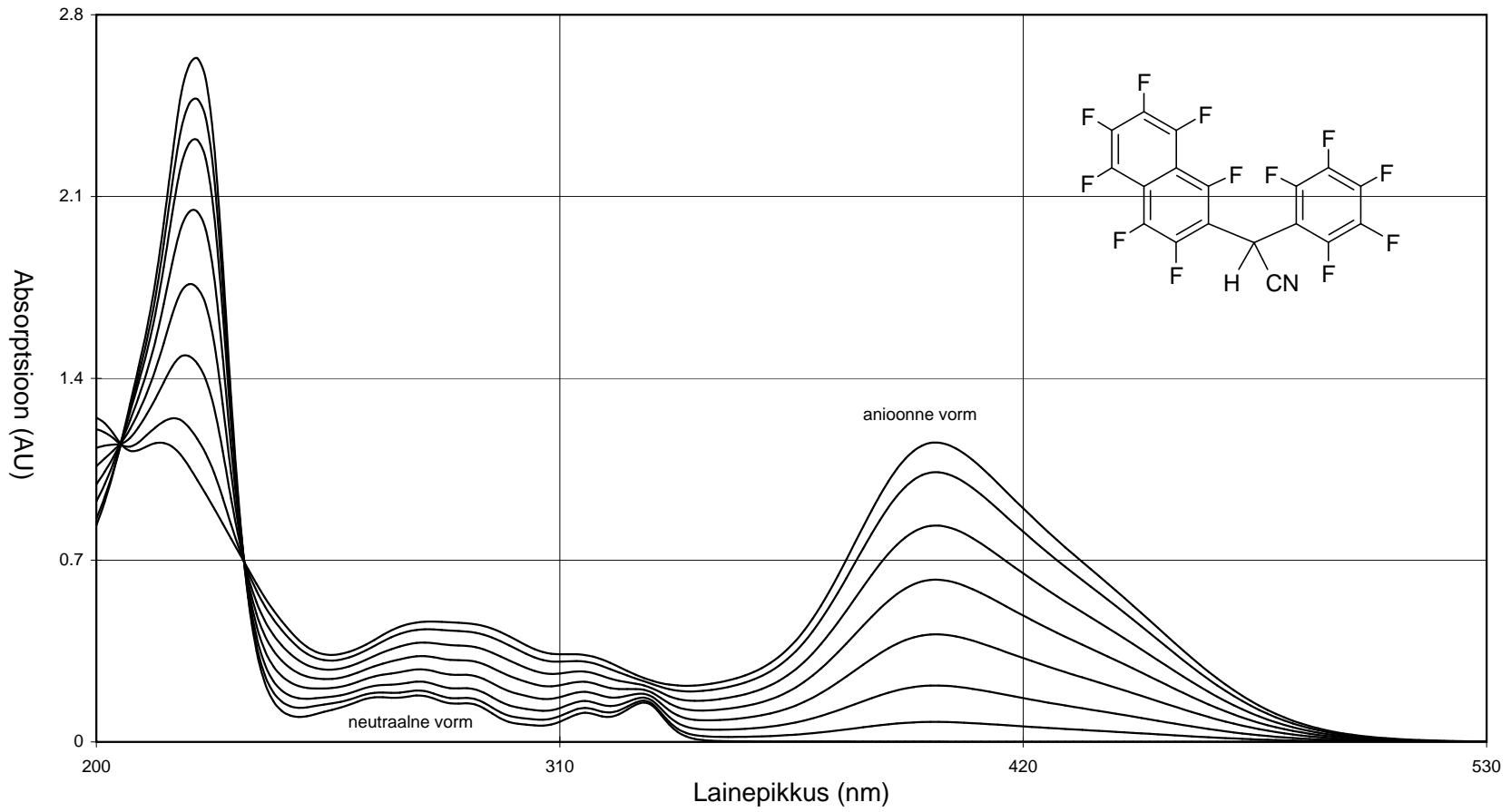




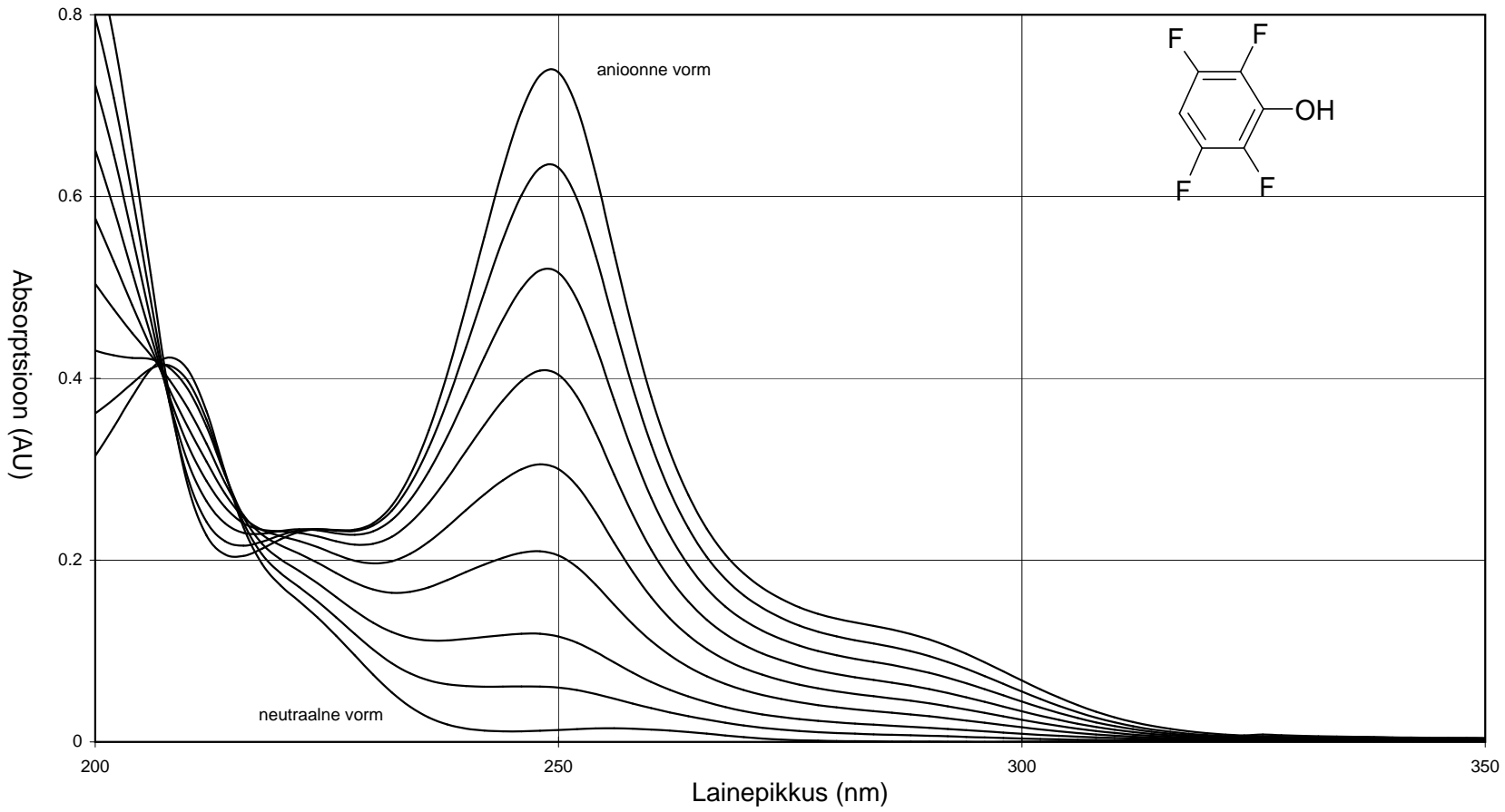
Lisa H21



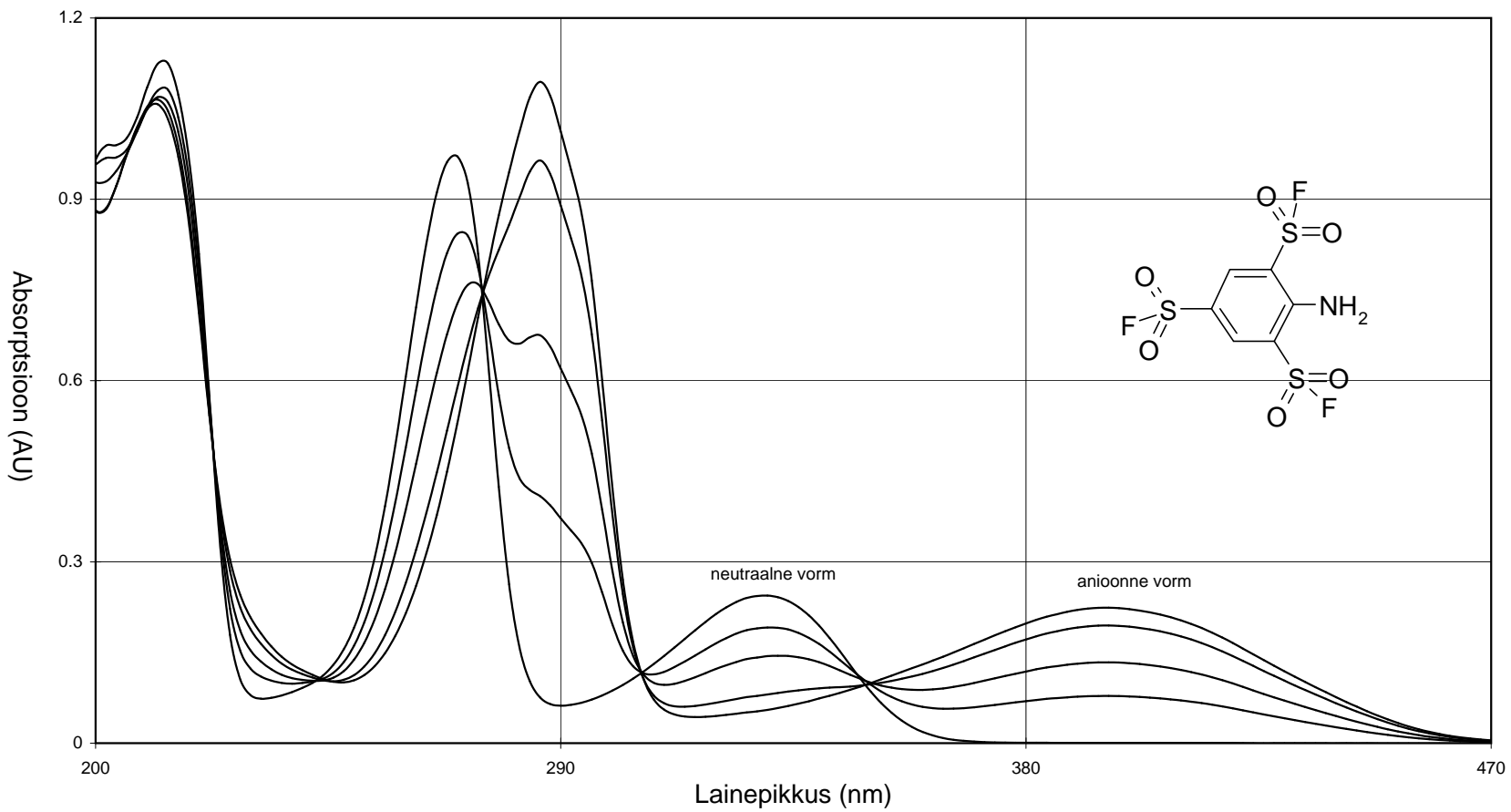
Lisa H22



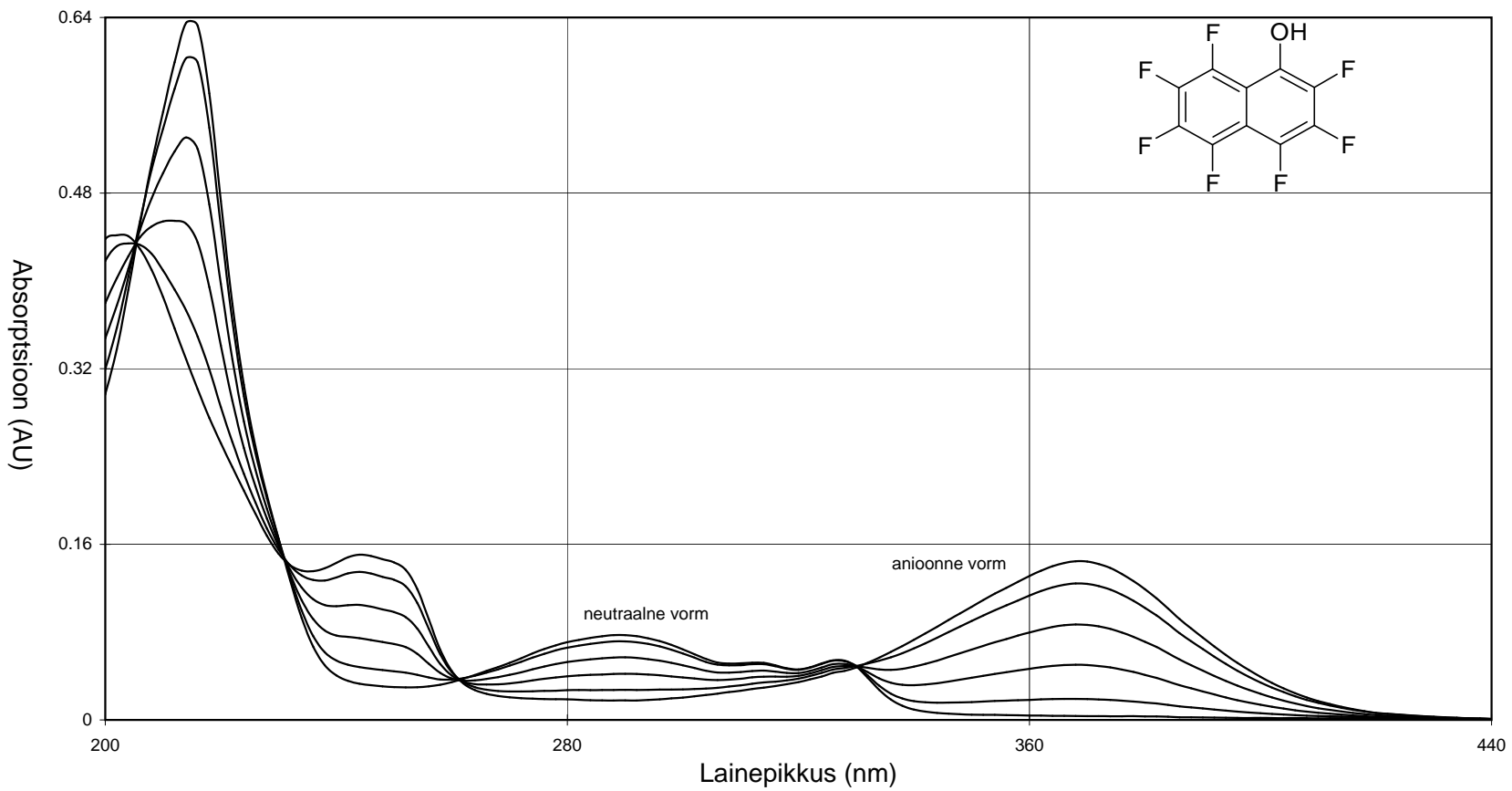
Lisa H23



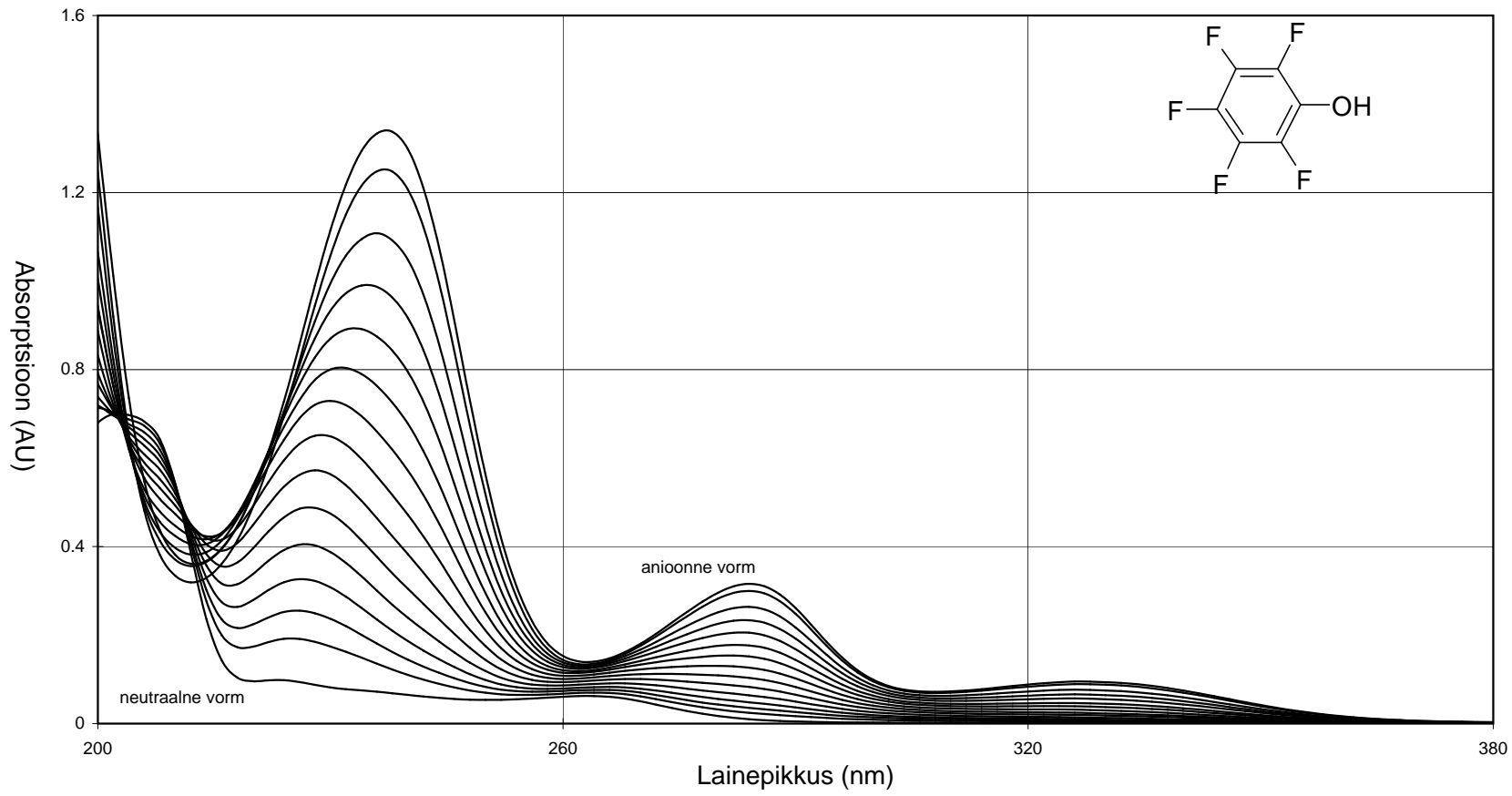
Lisa H24



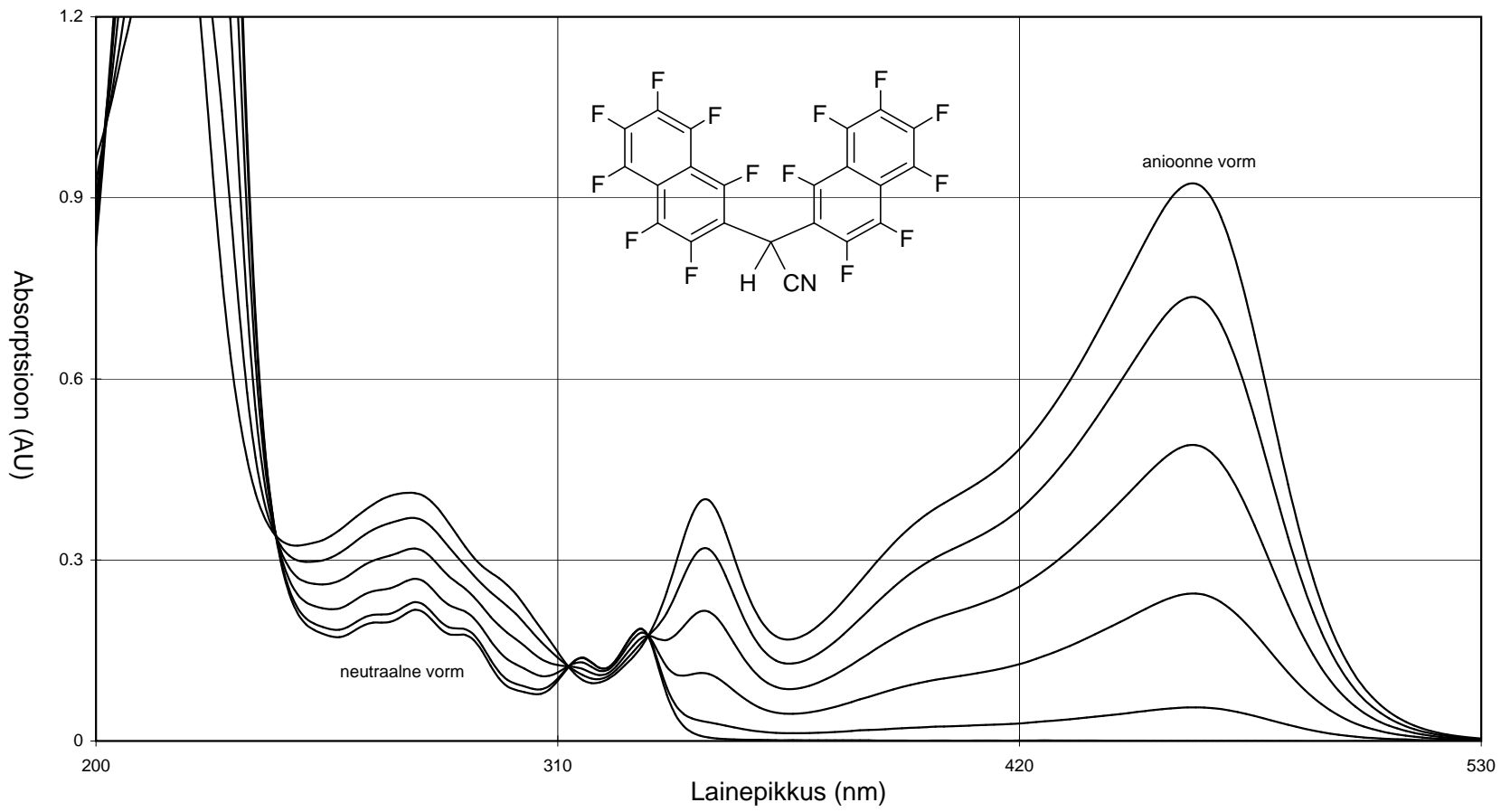
Lisa H25



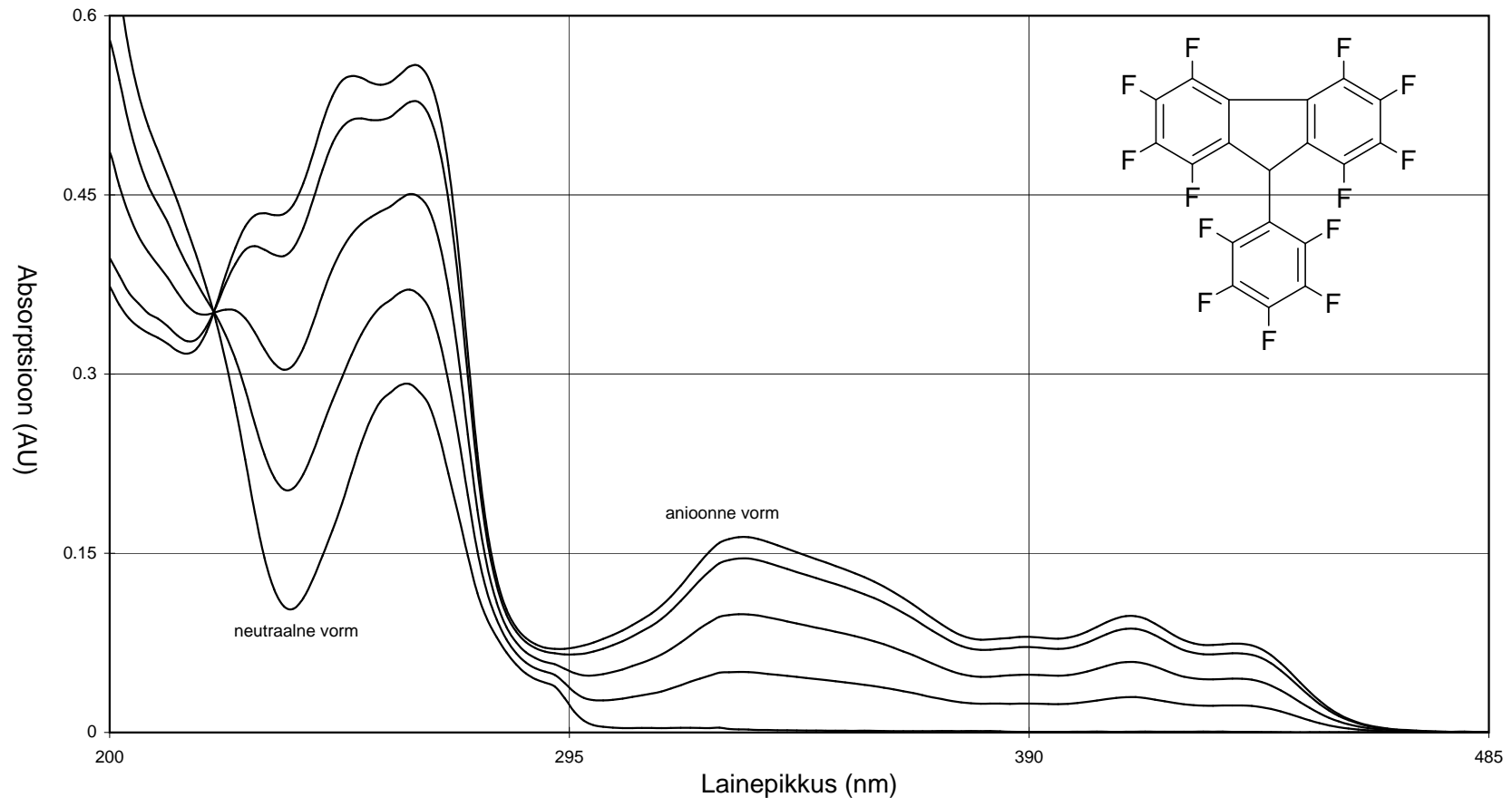
Lisa H26



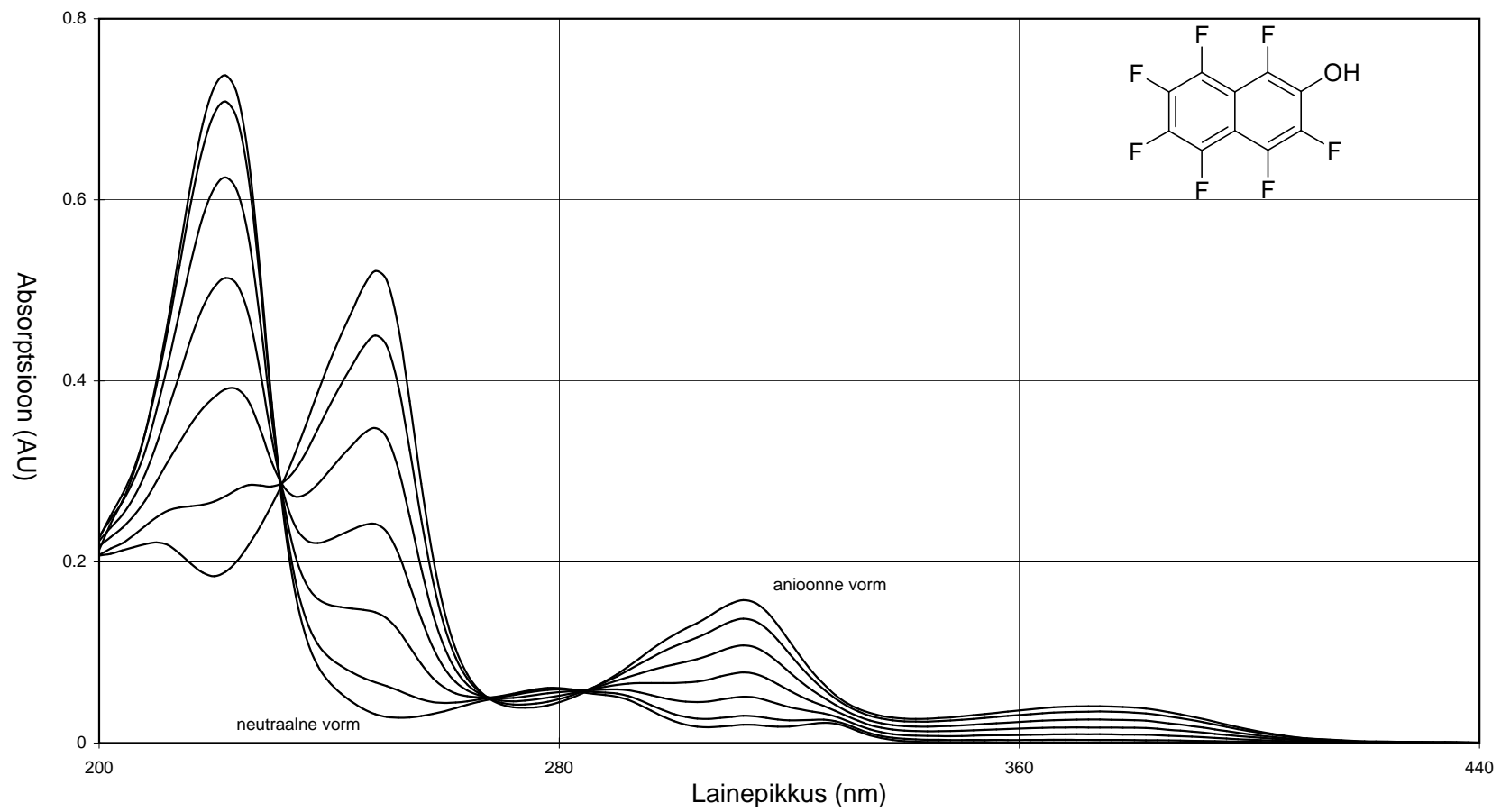
Lisa H27



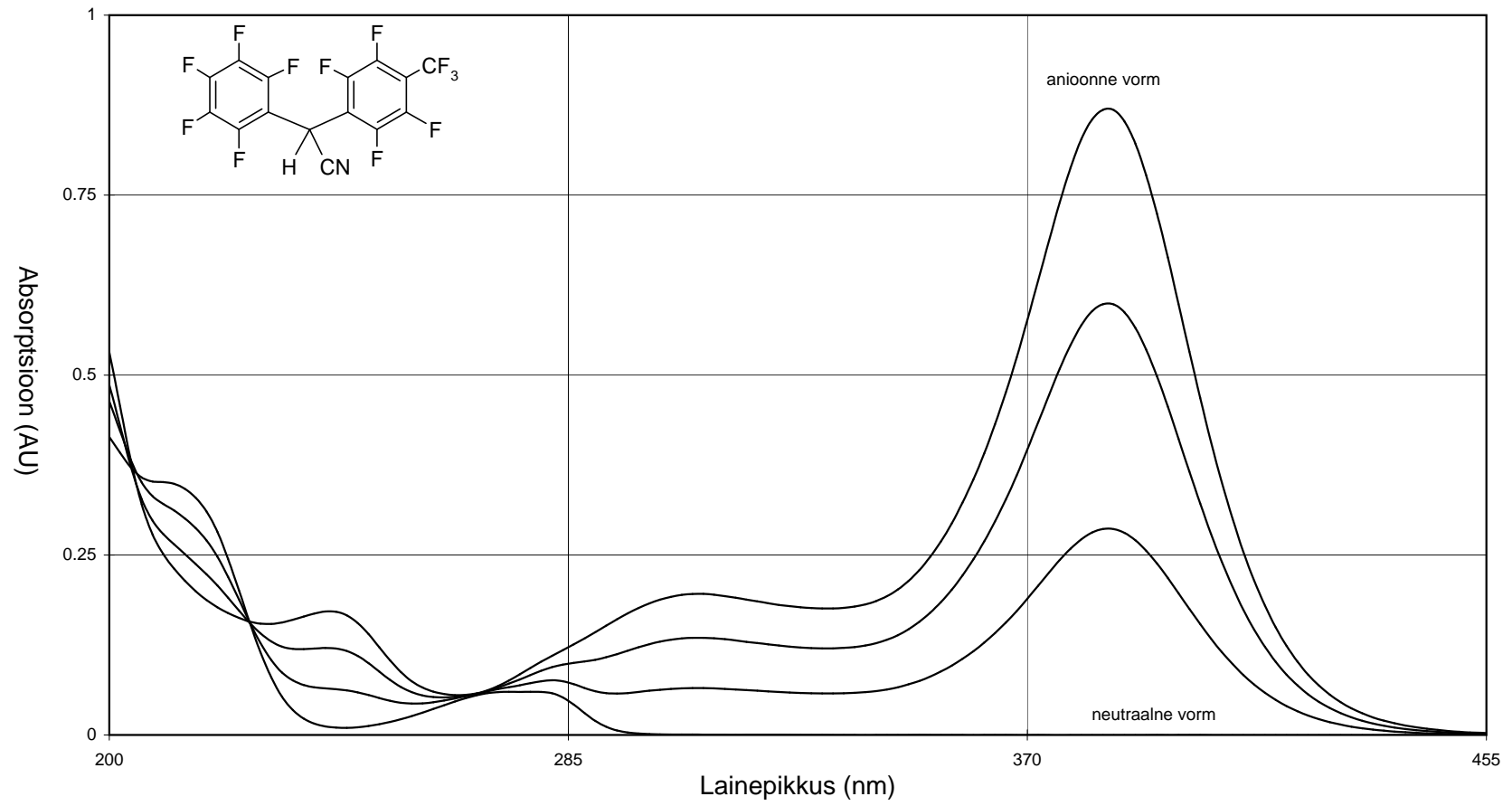
Lisa H28



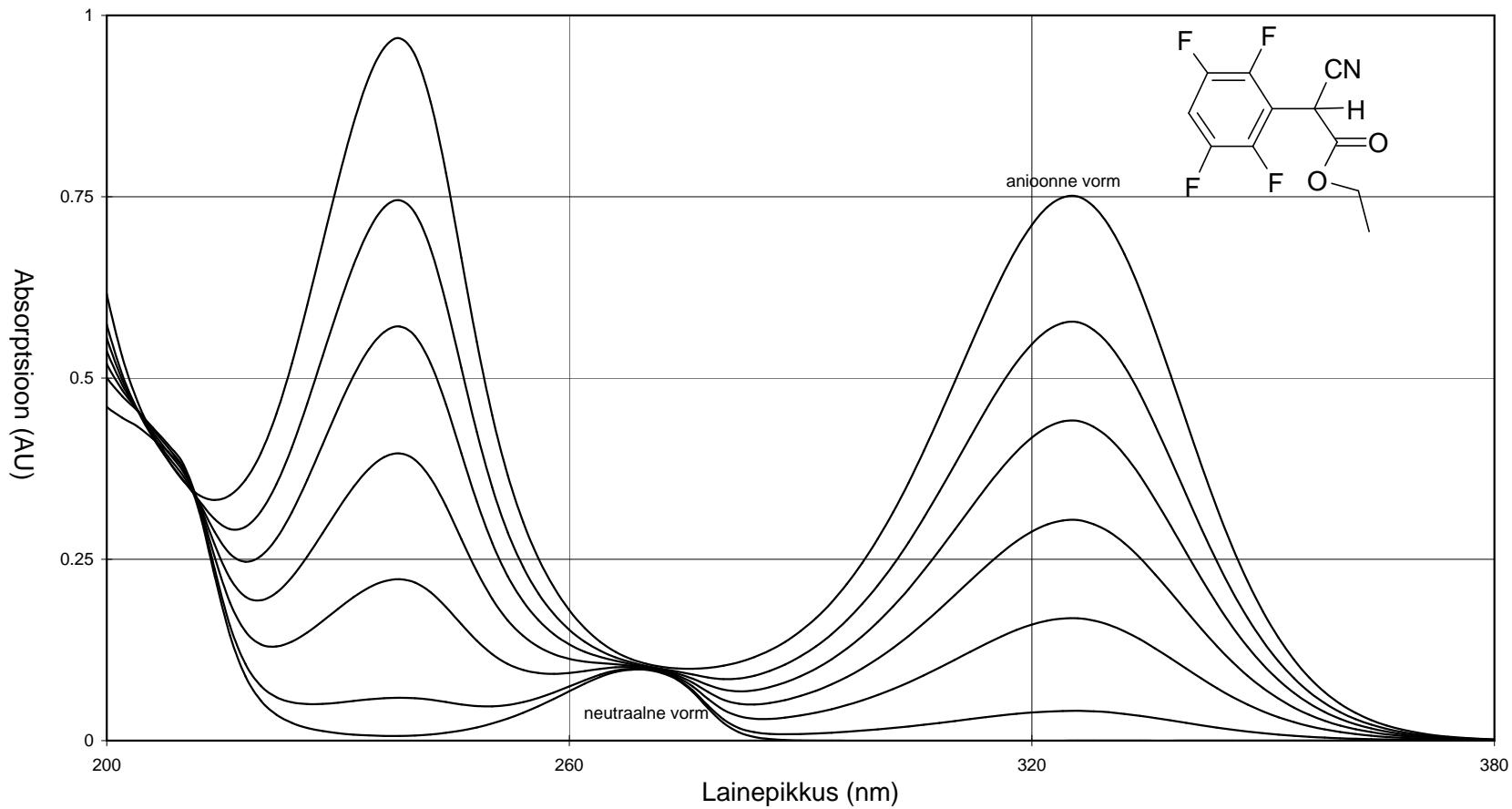
Lisa H29



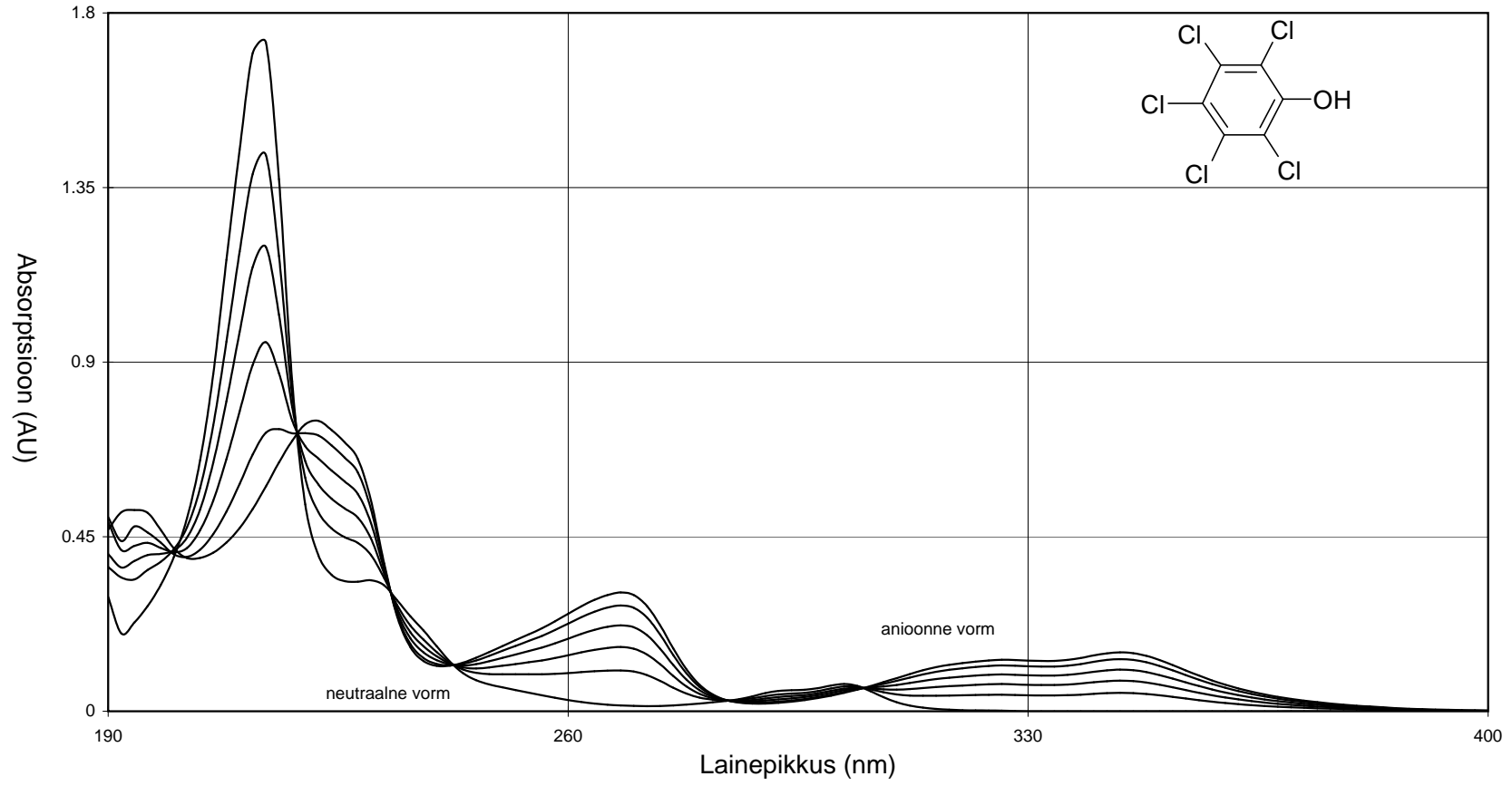
Lisa H30



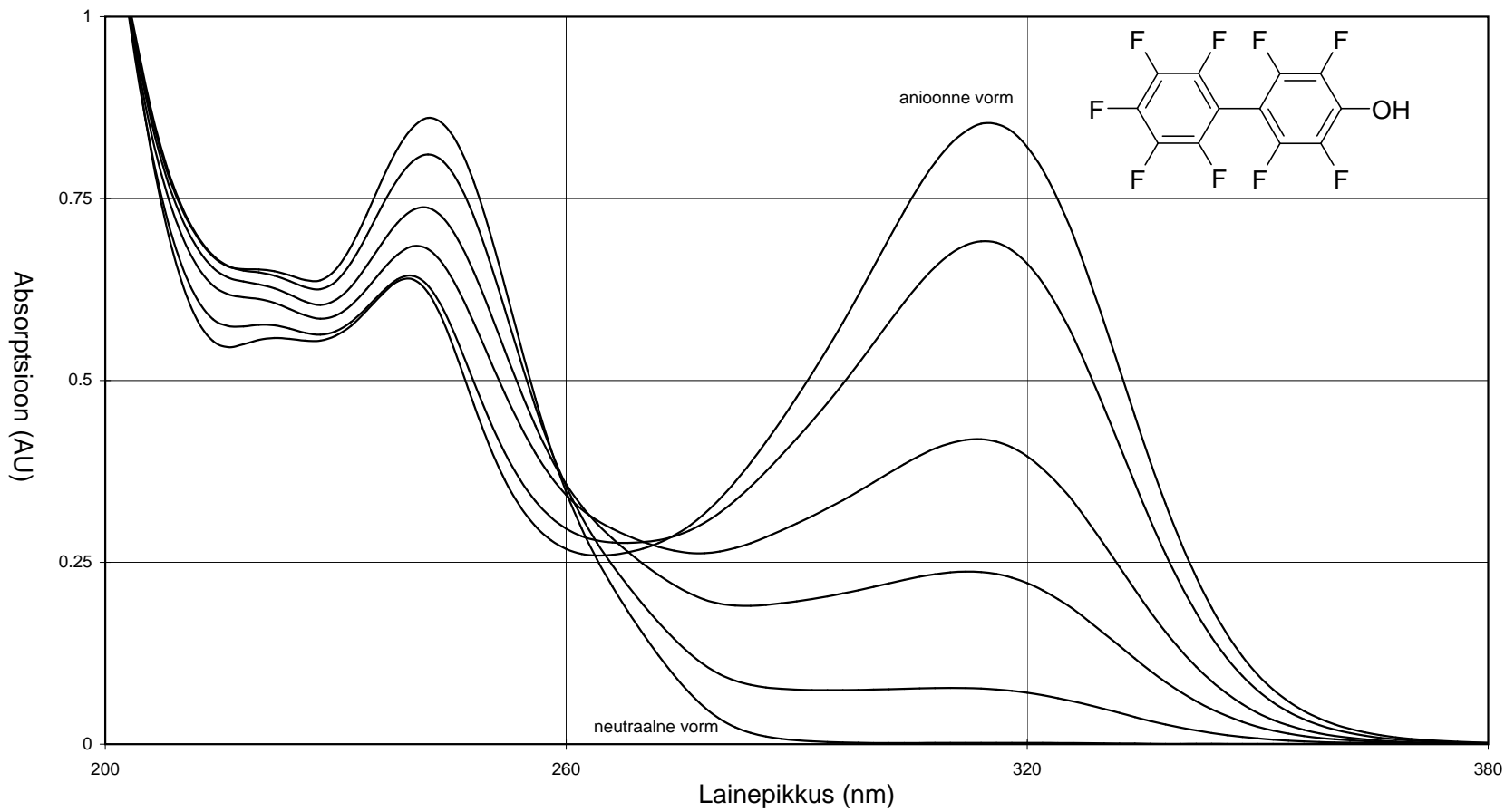
Lisa H31



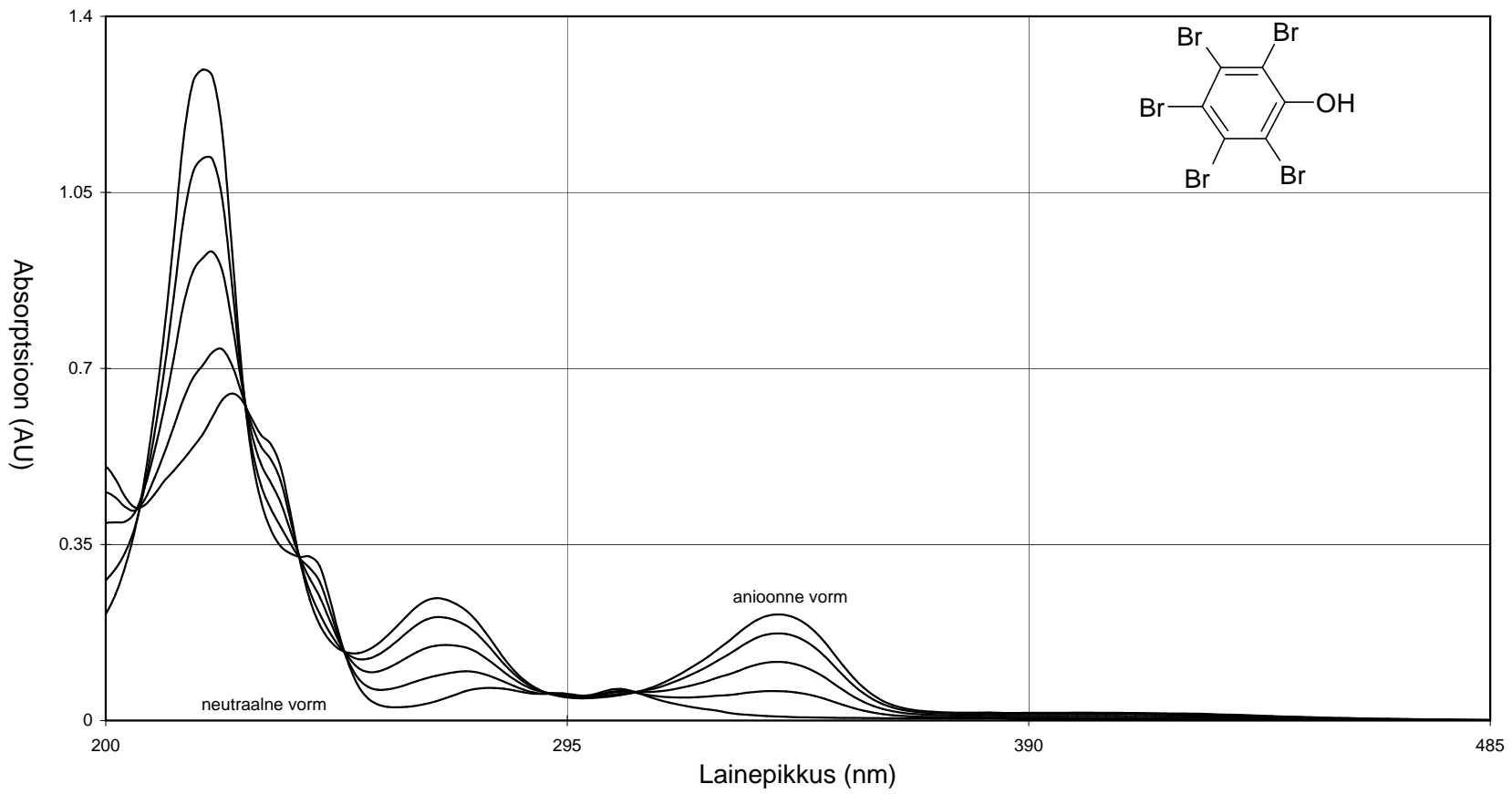
Lisa H32



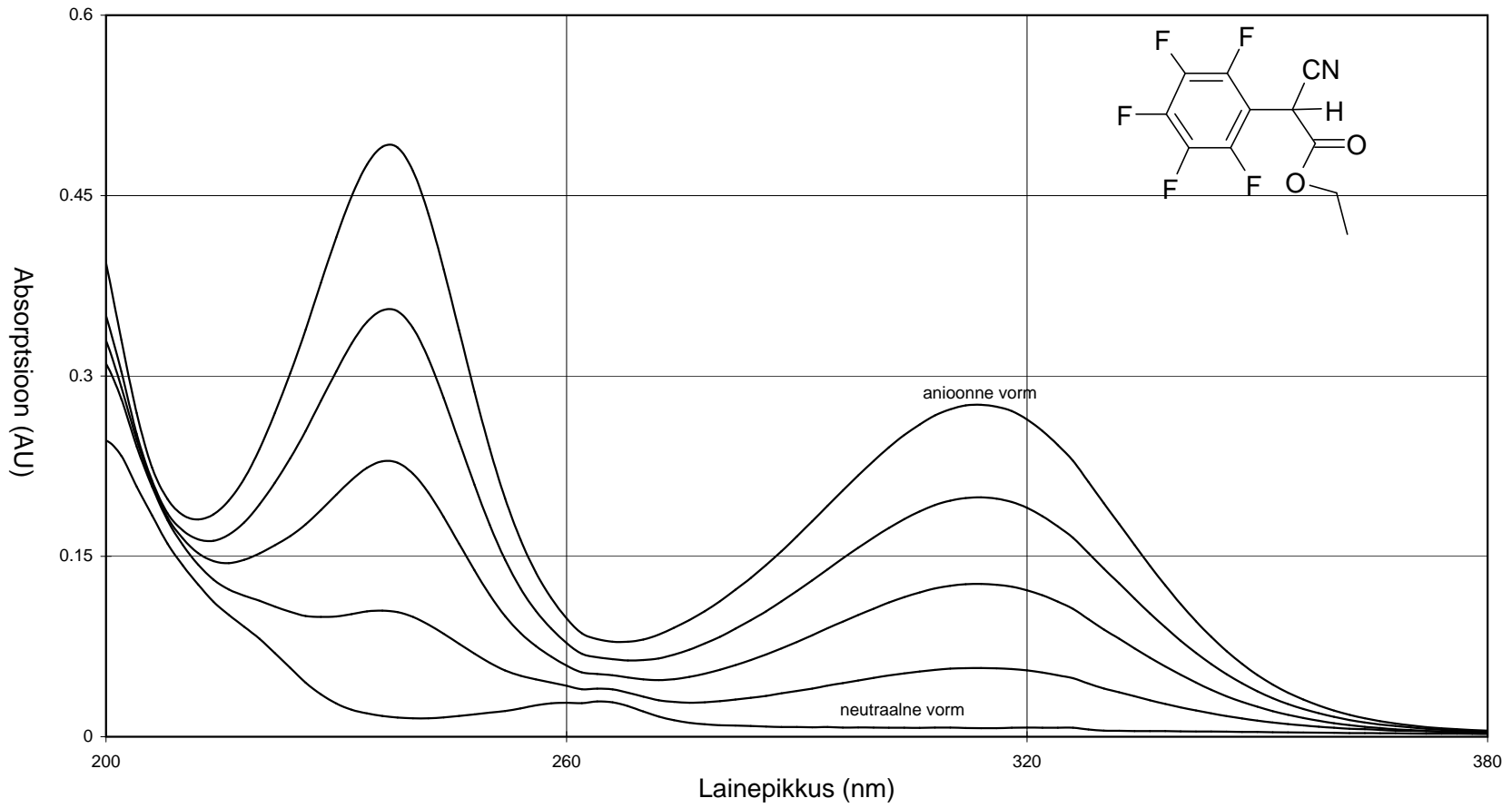
Lisa H33

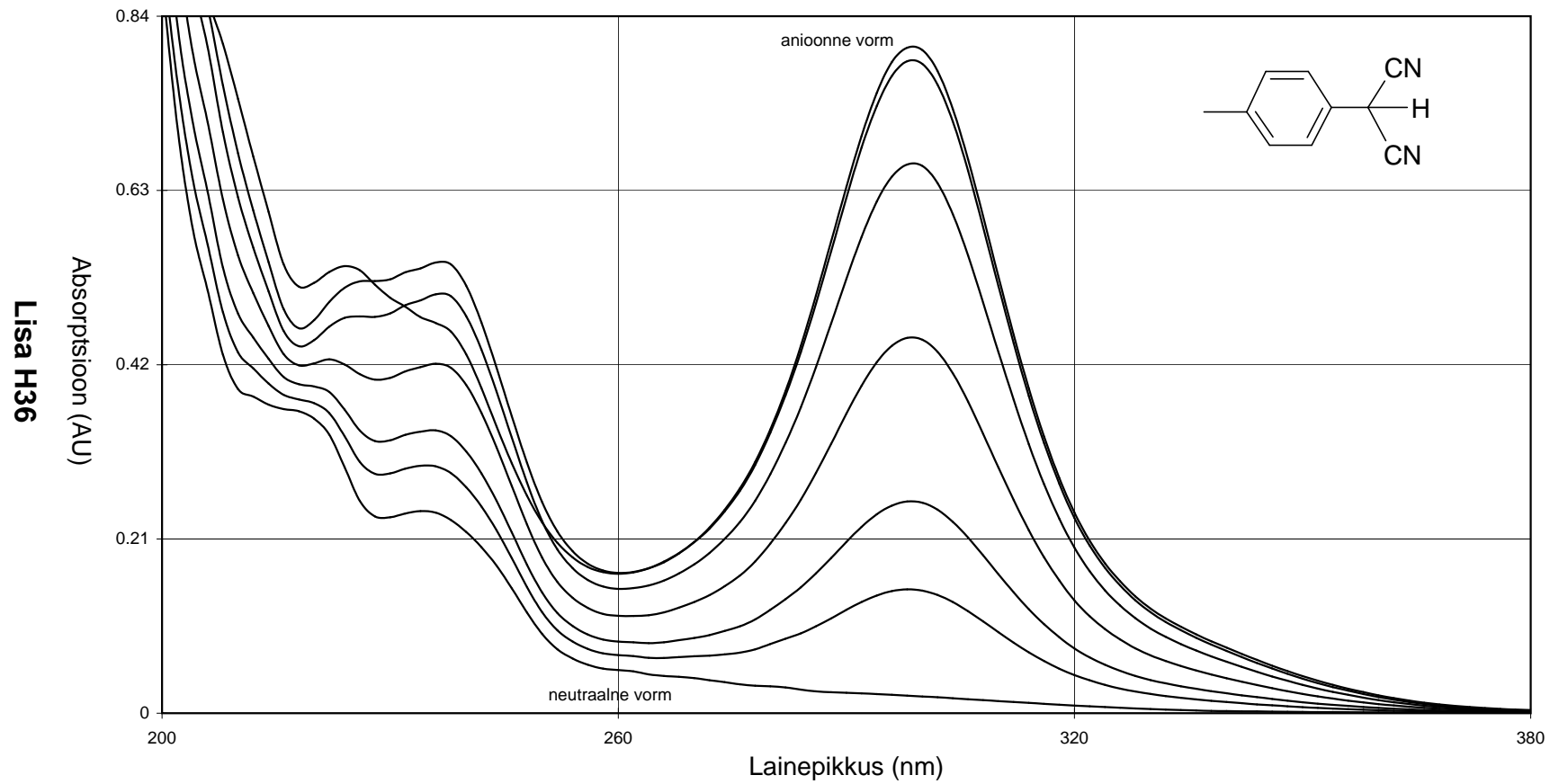


Lisa H34

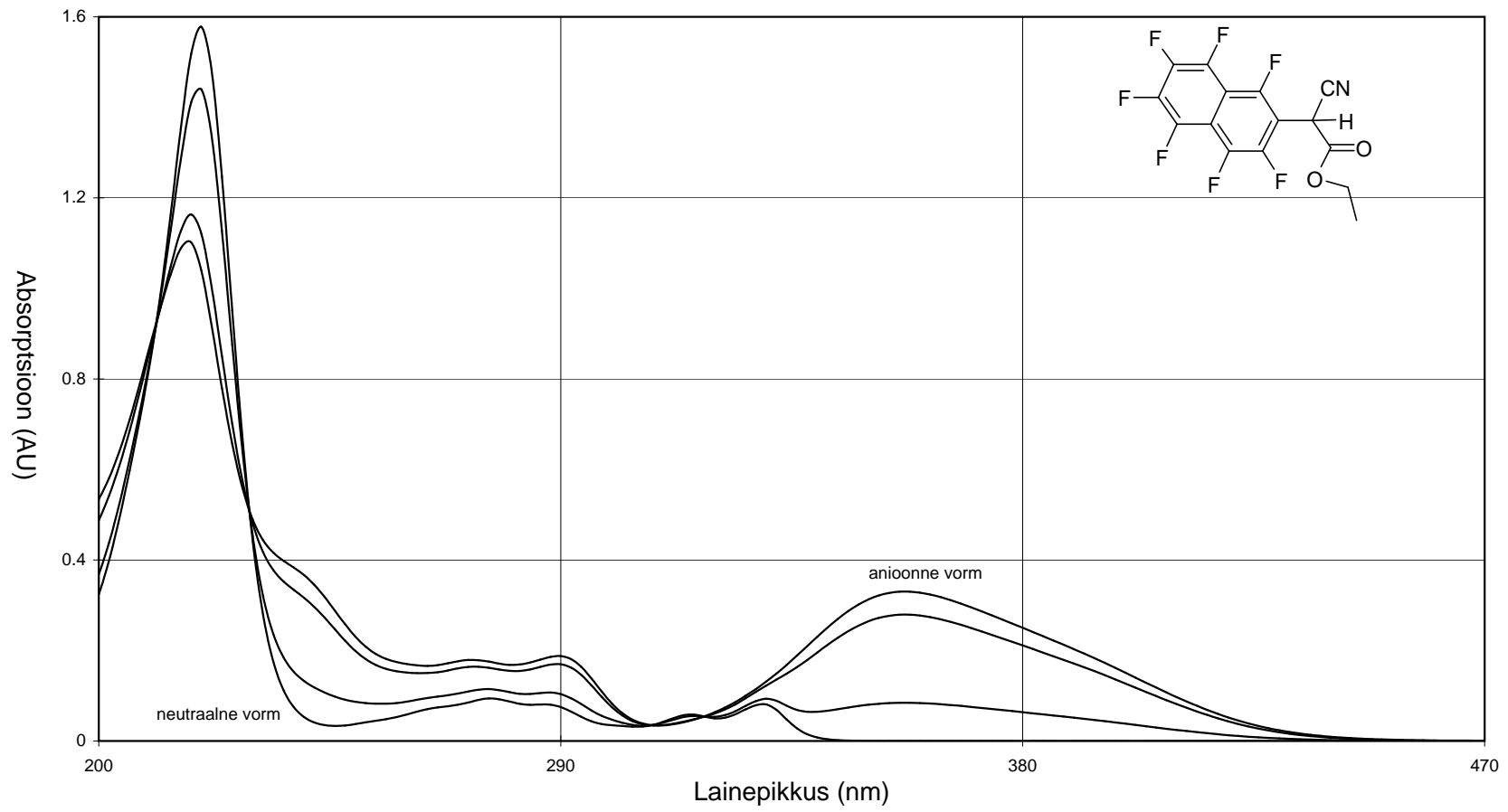


Lisa H35

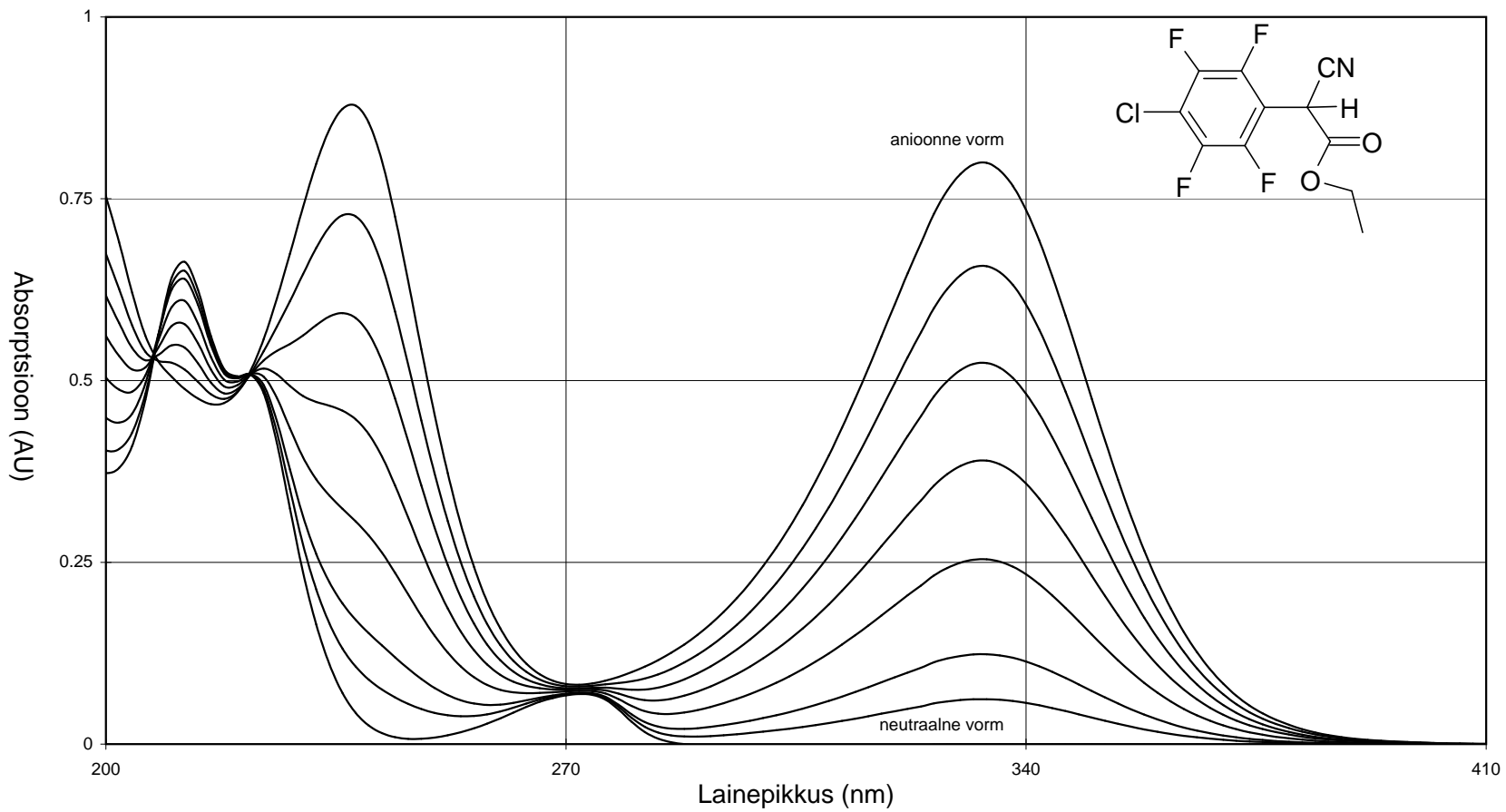




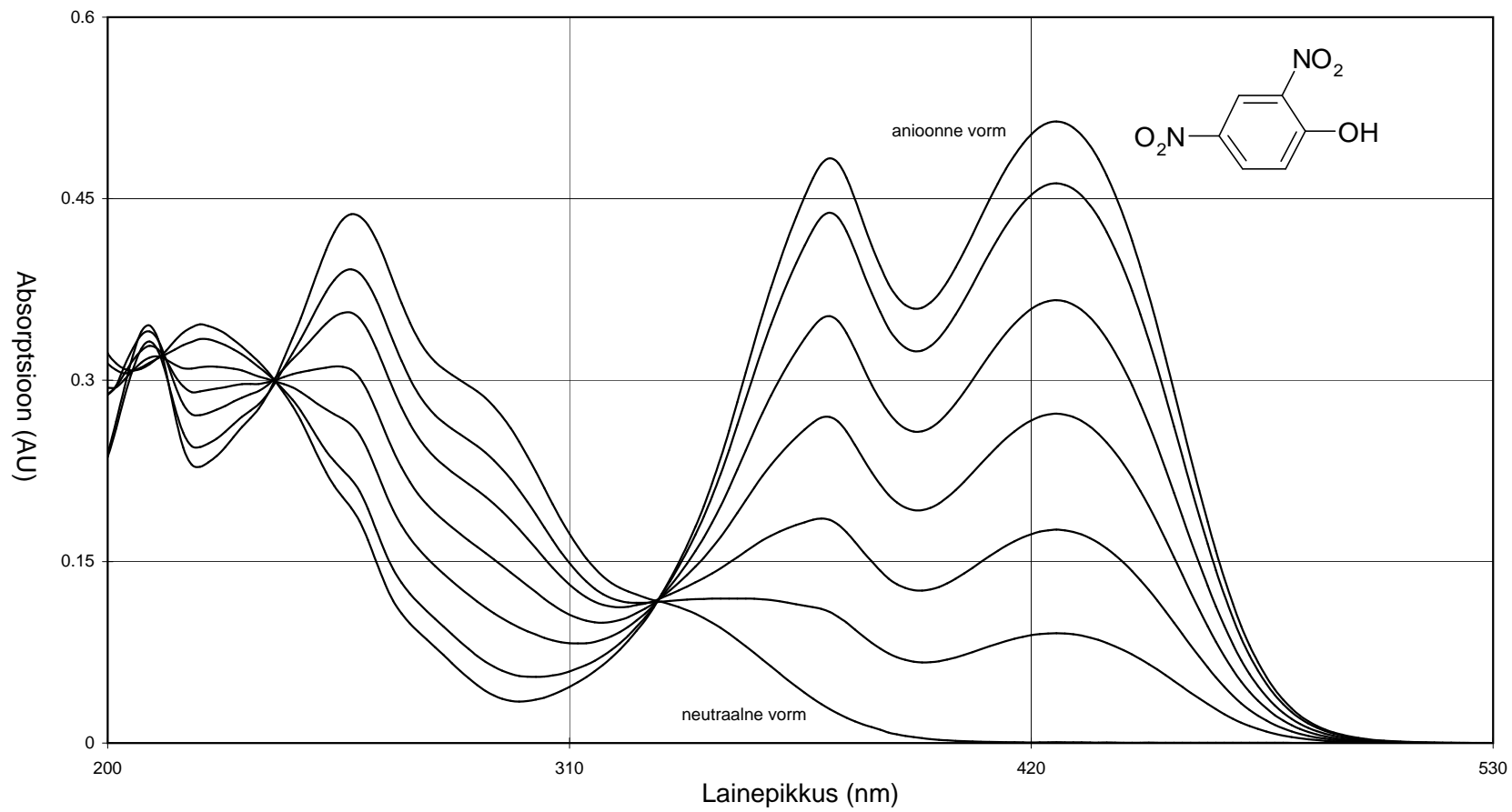
Lisa H37



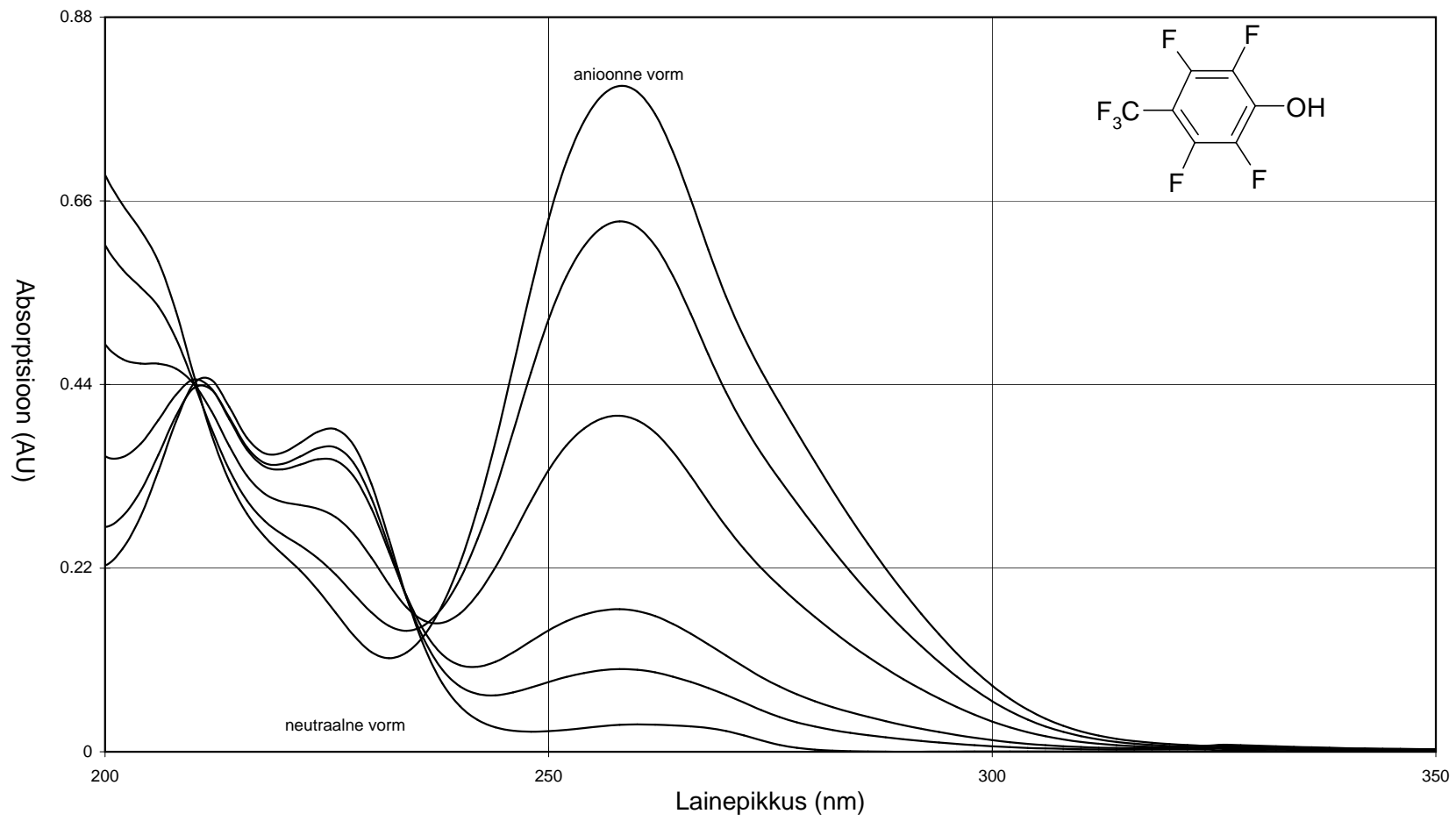
Lisa H38



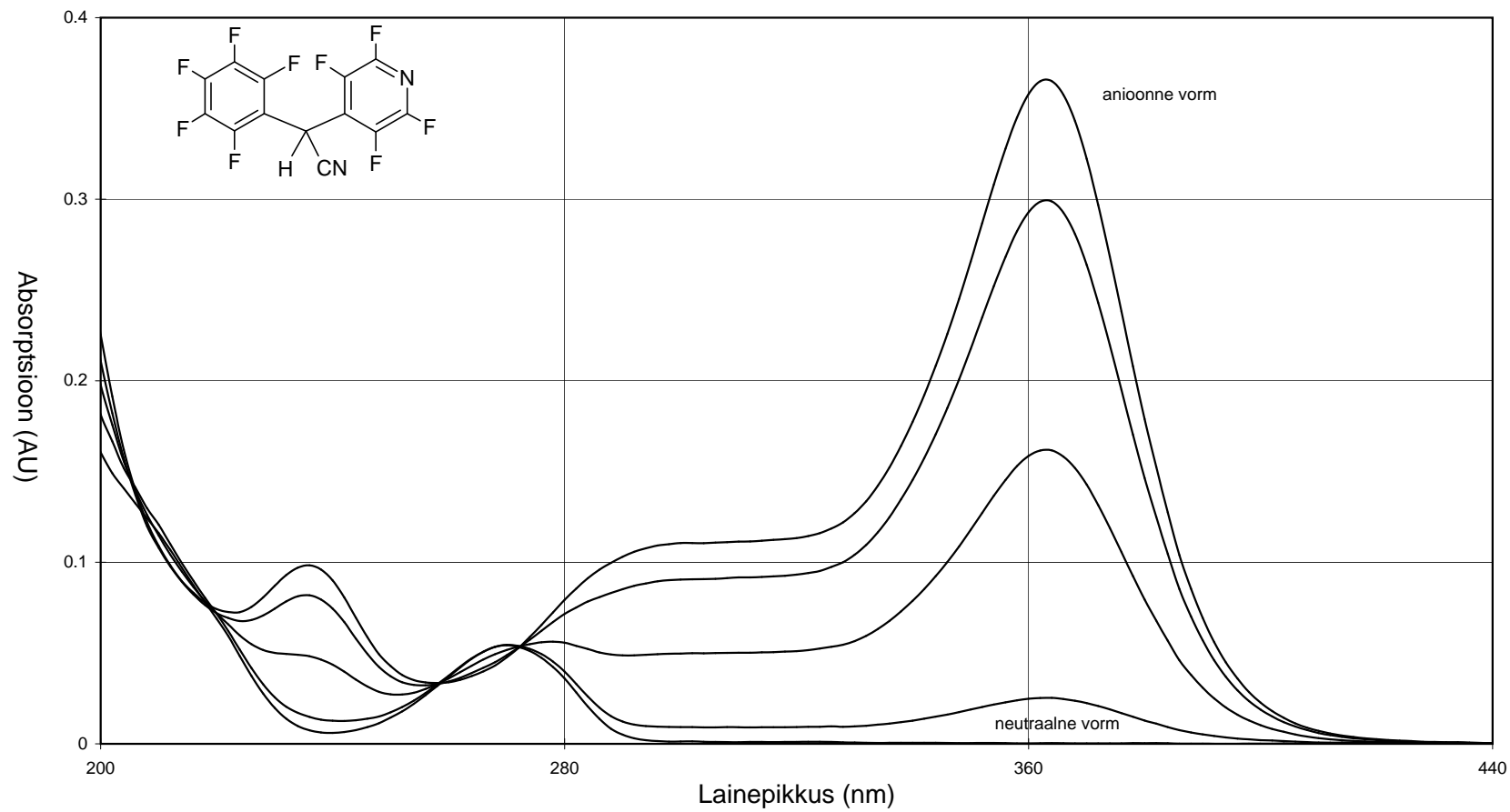
Lisa H39



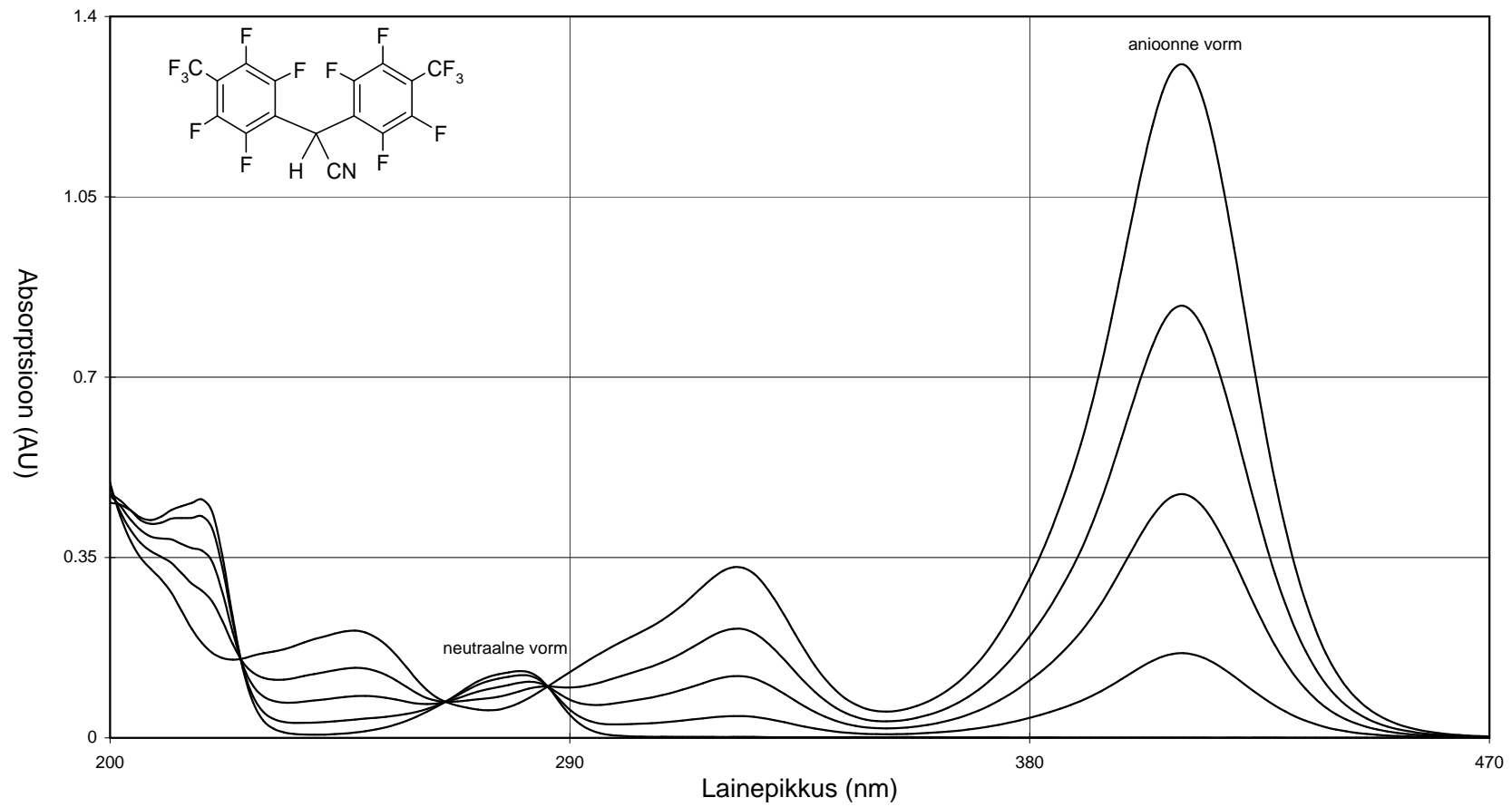
Lisa H40



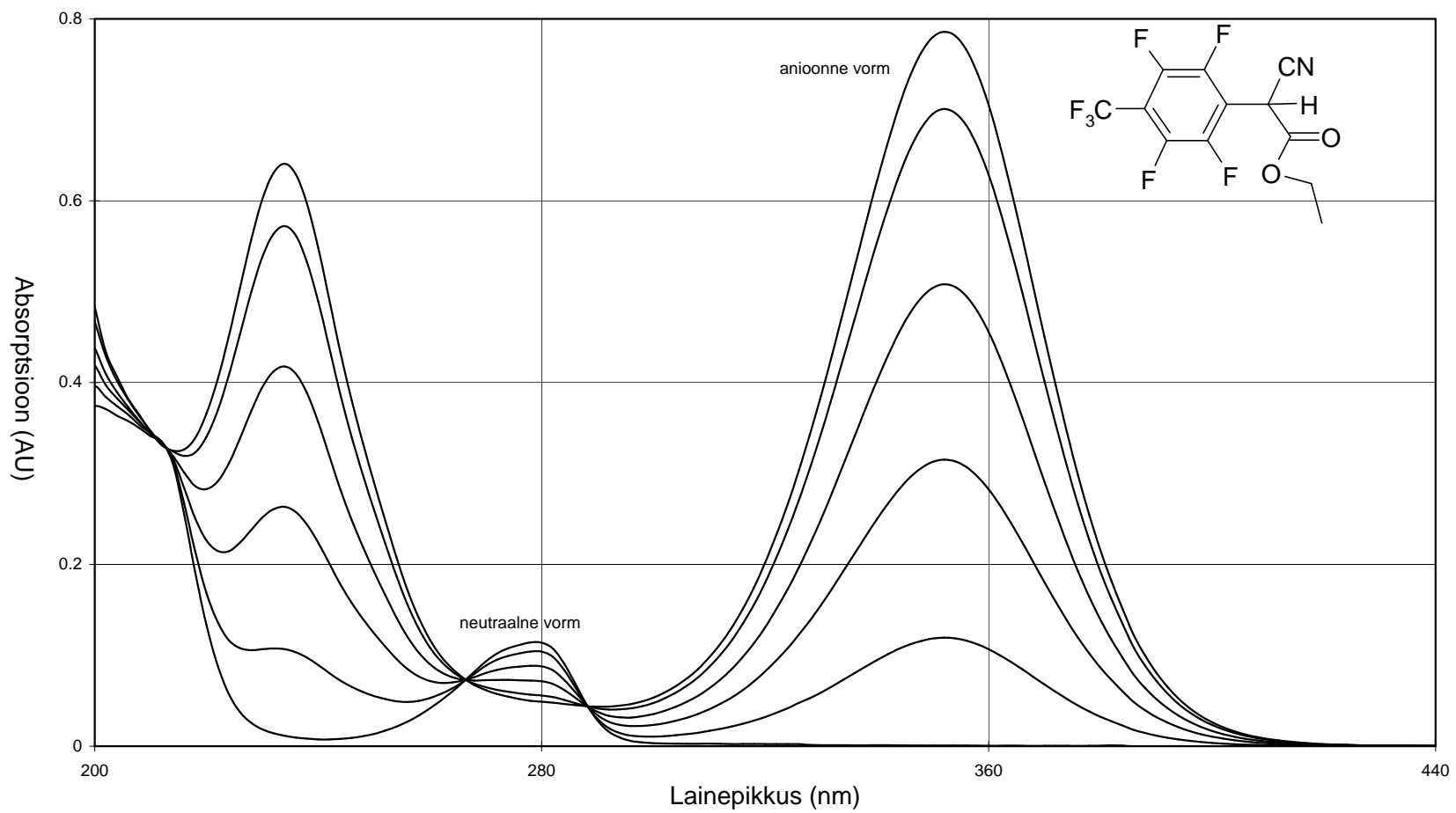
Lisa H41



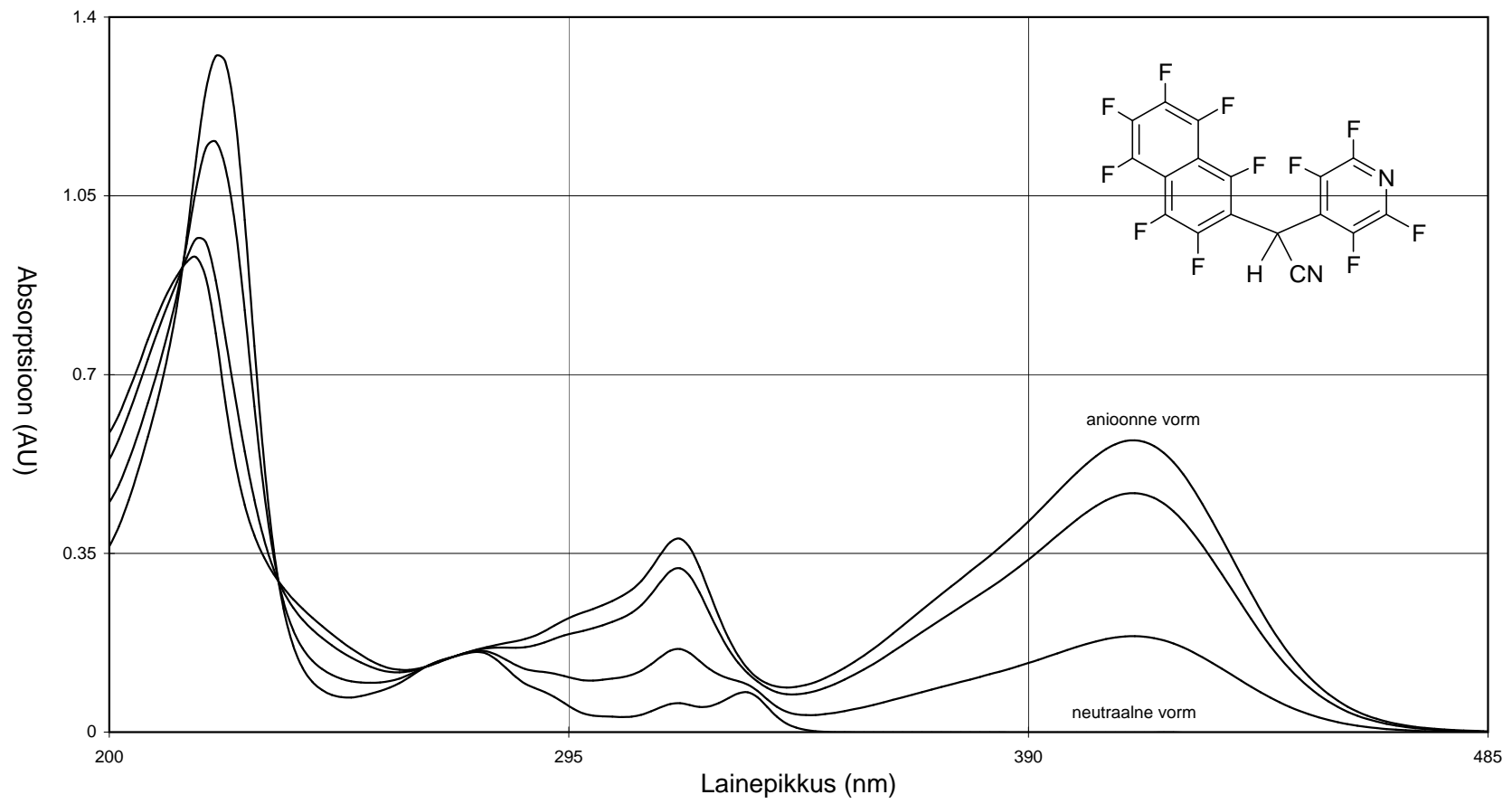
Lisa H42



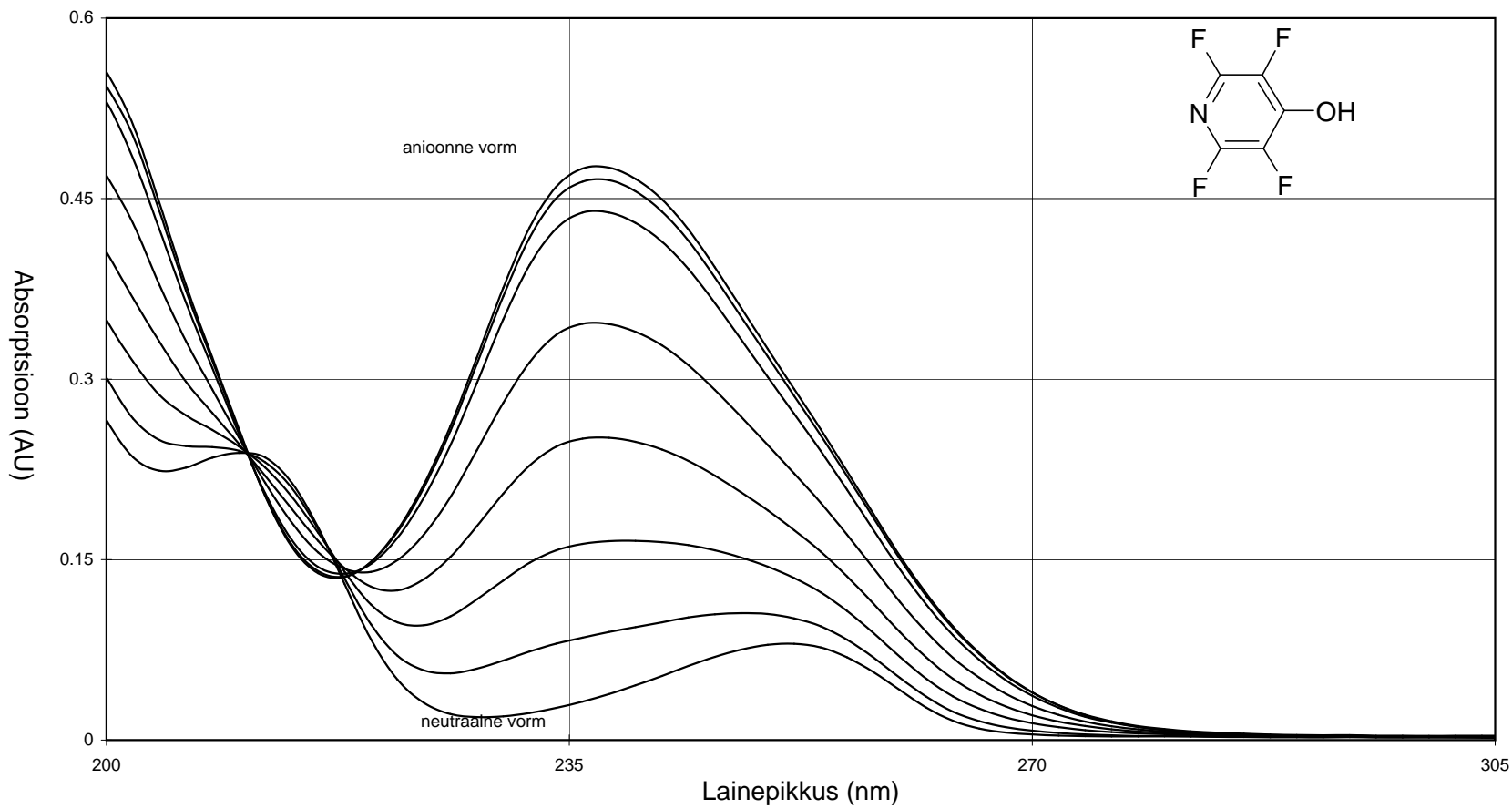
Lisa H43



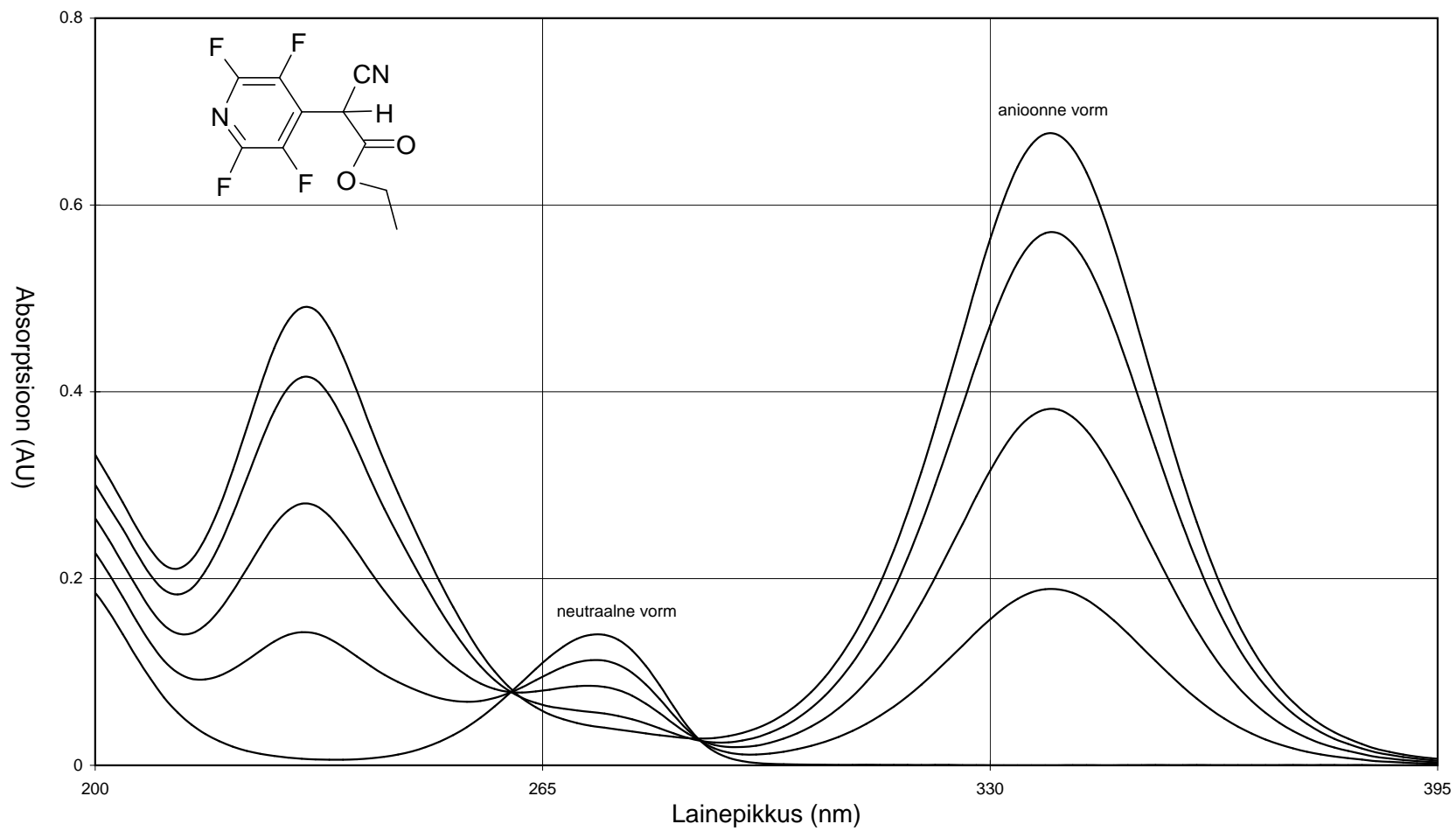
Lisa H44



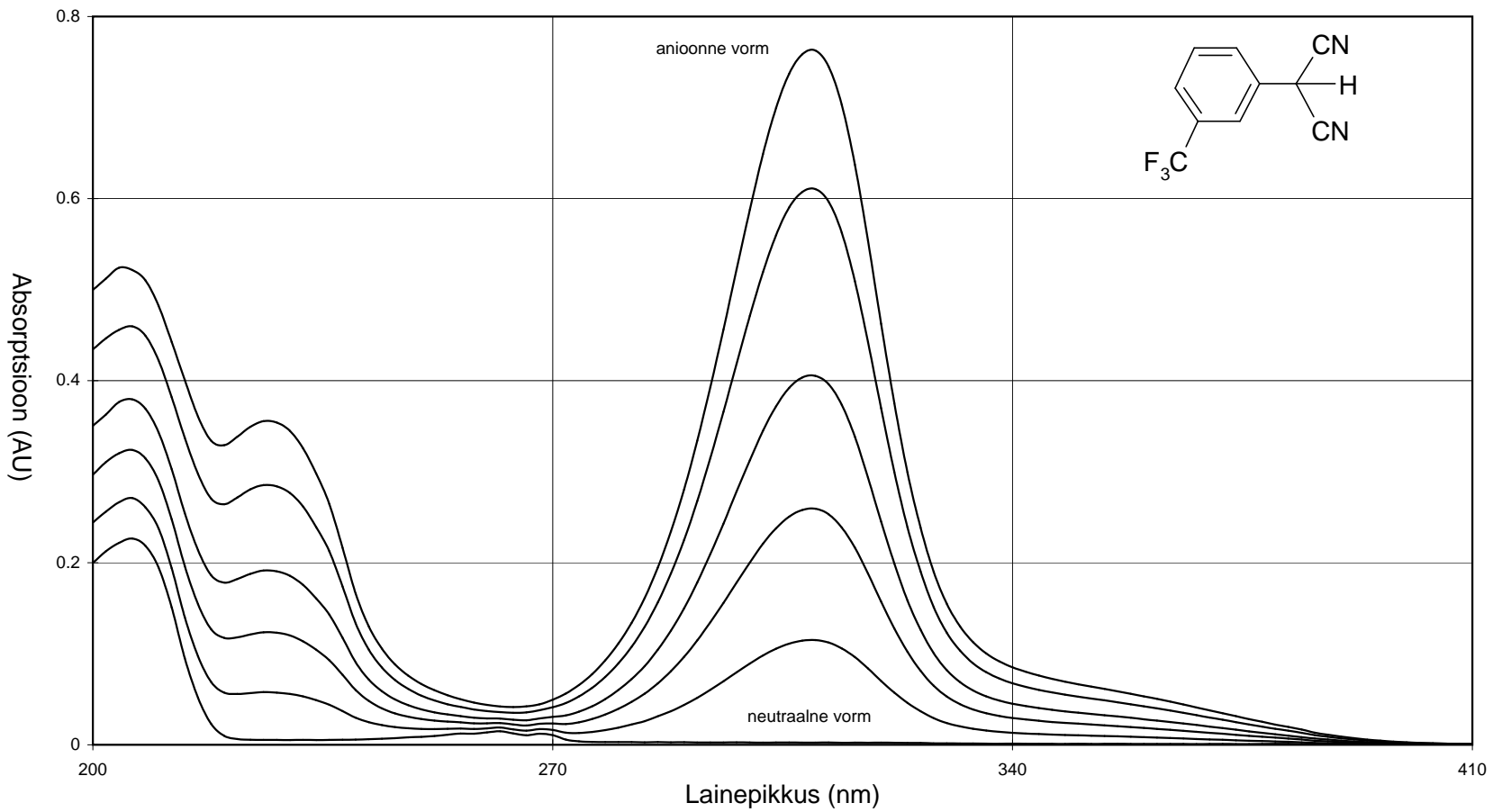
Lisa H45



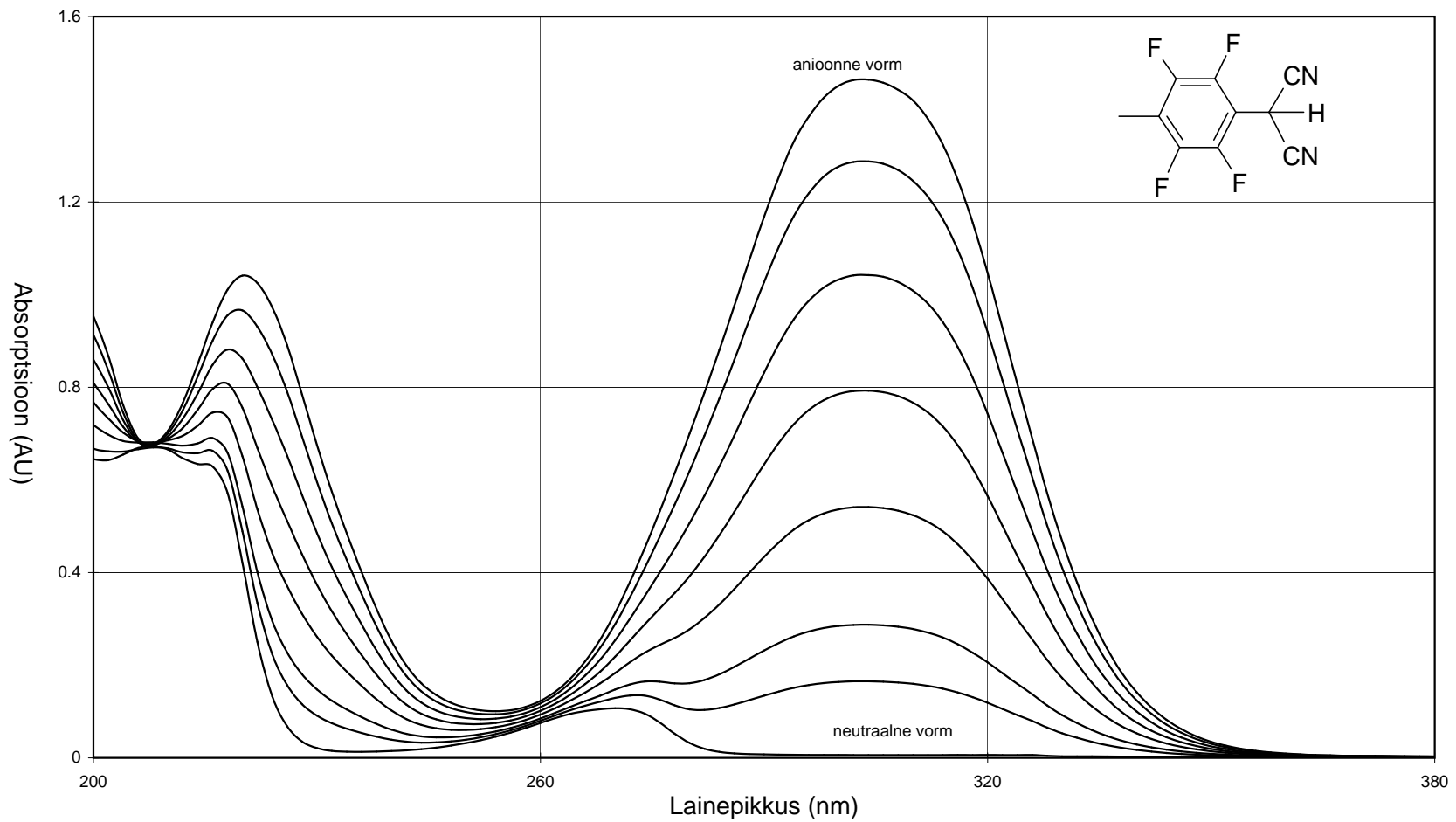
Lisa H46



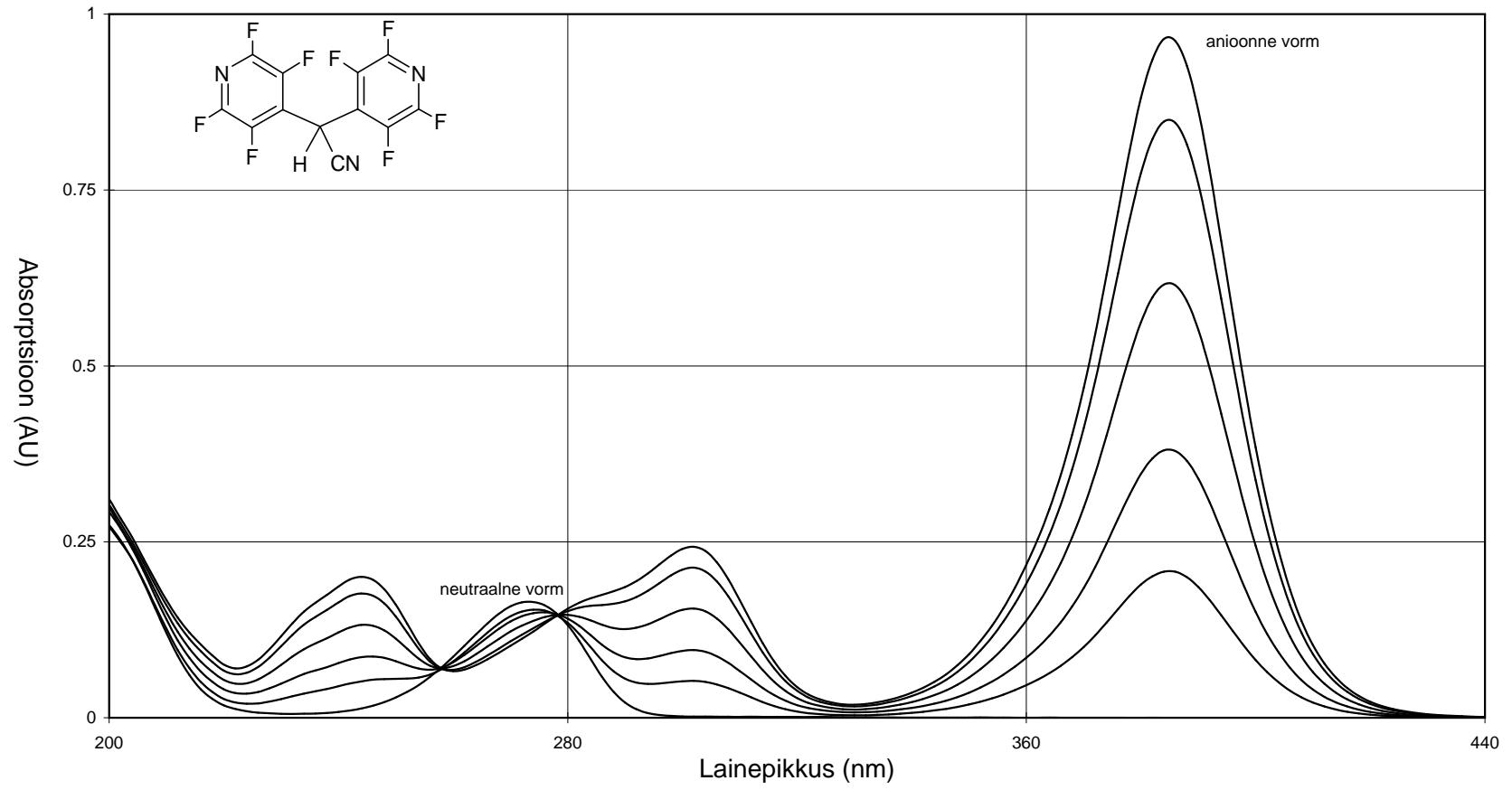
Lisa H47



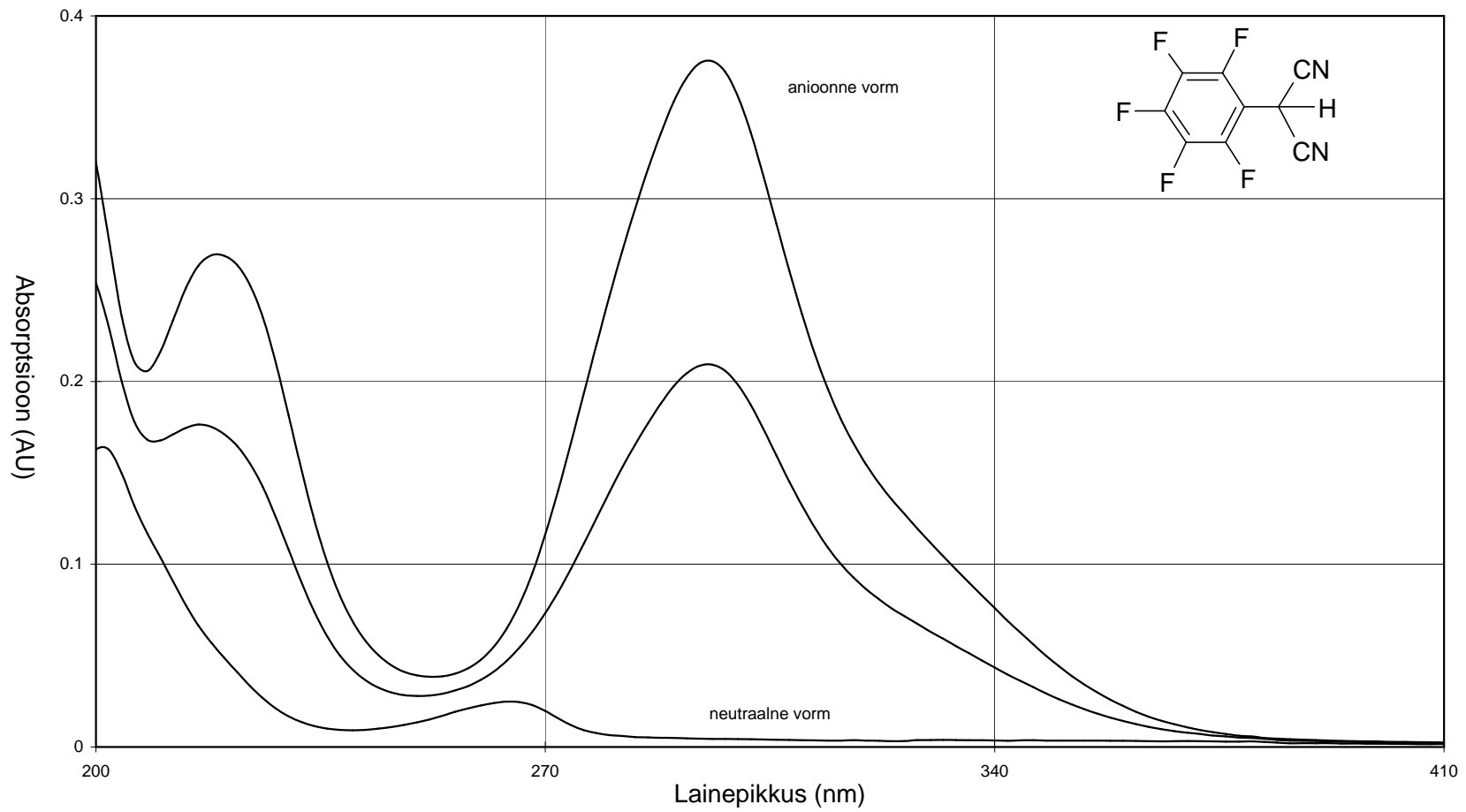
Lisa H49



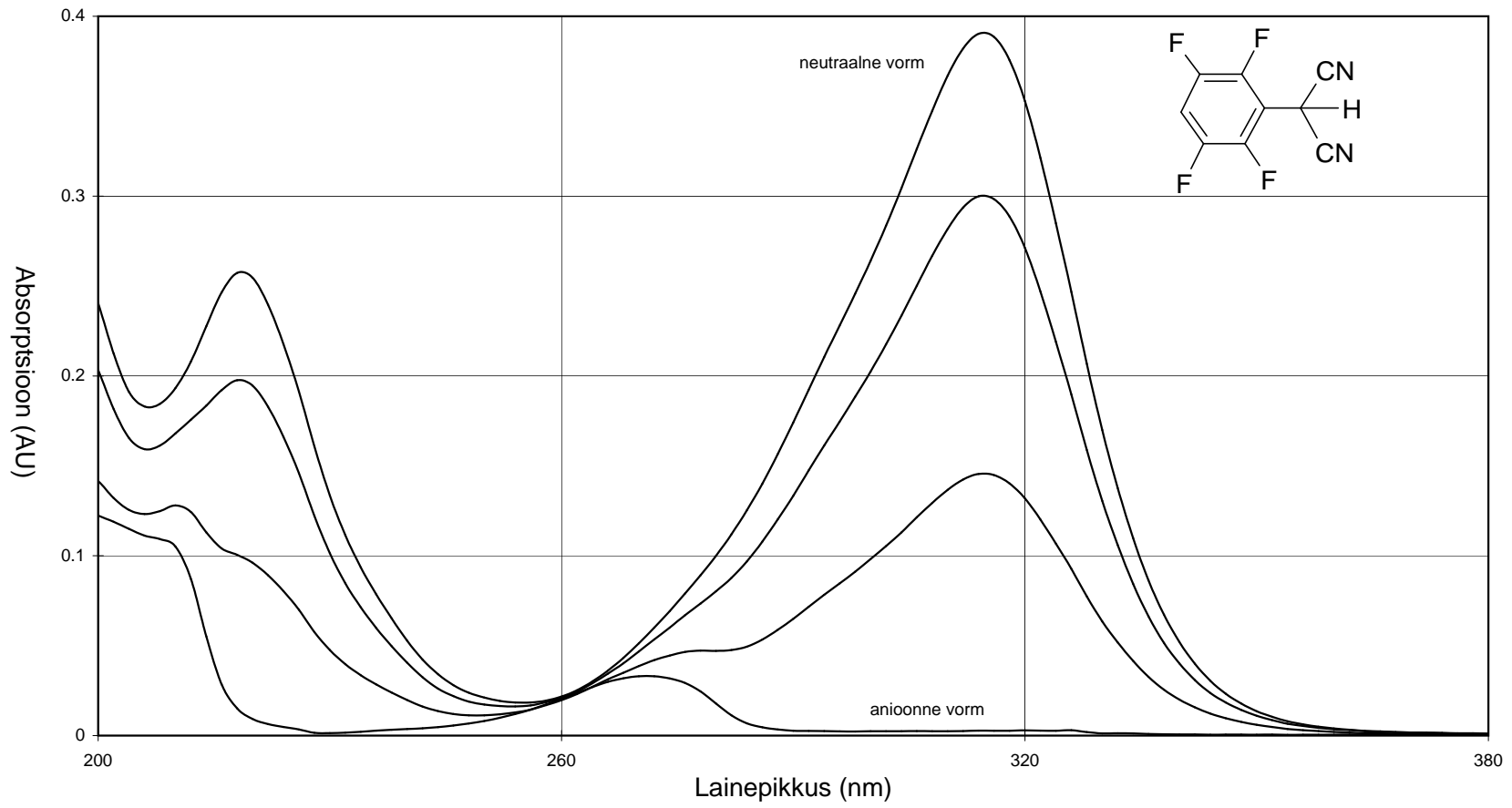
Lisa H50



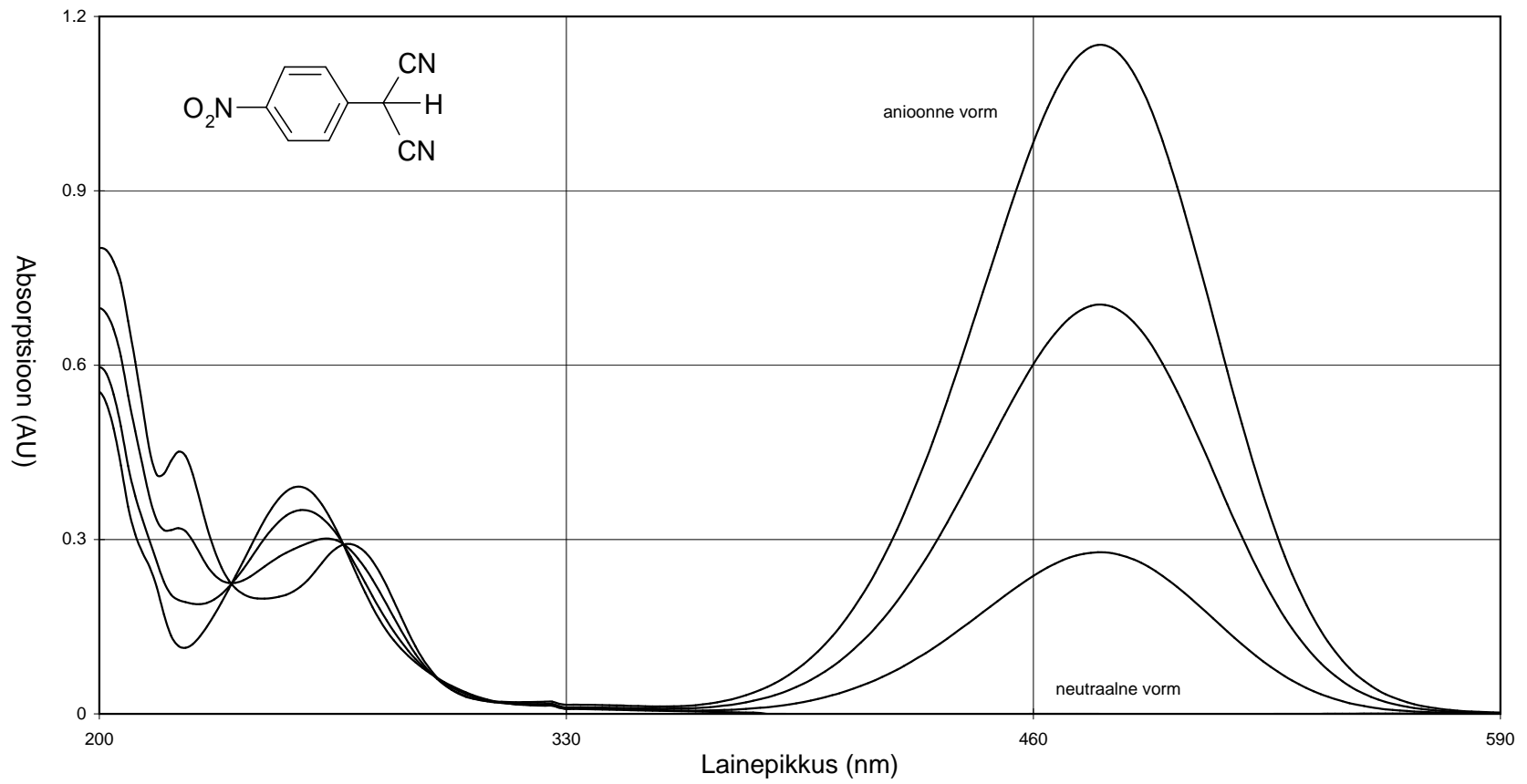
Lisa H51



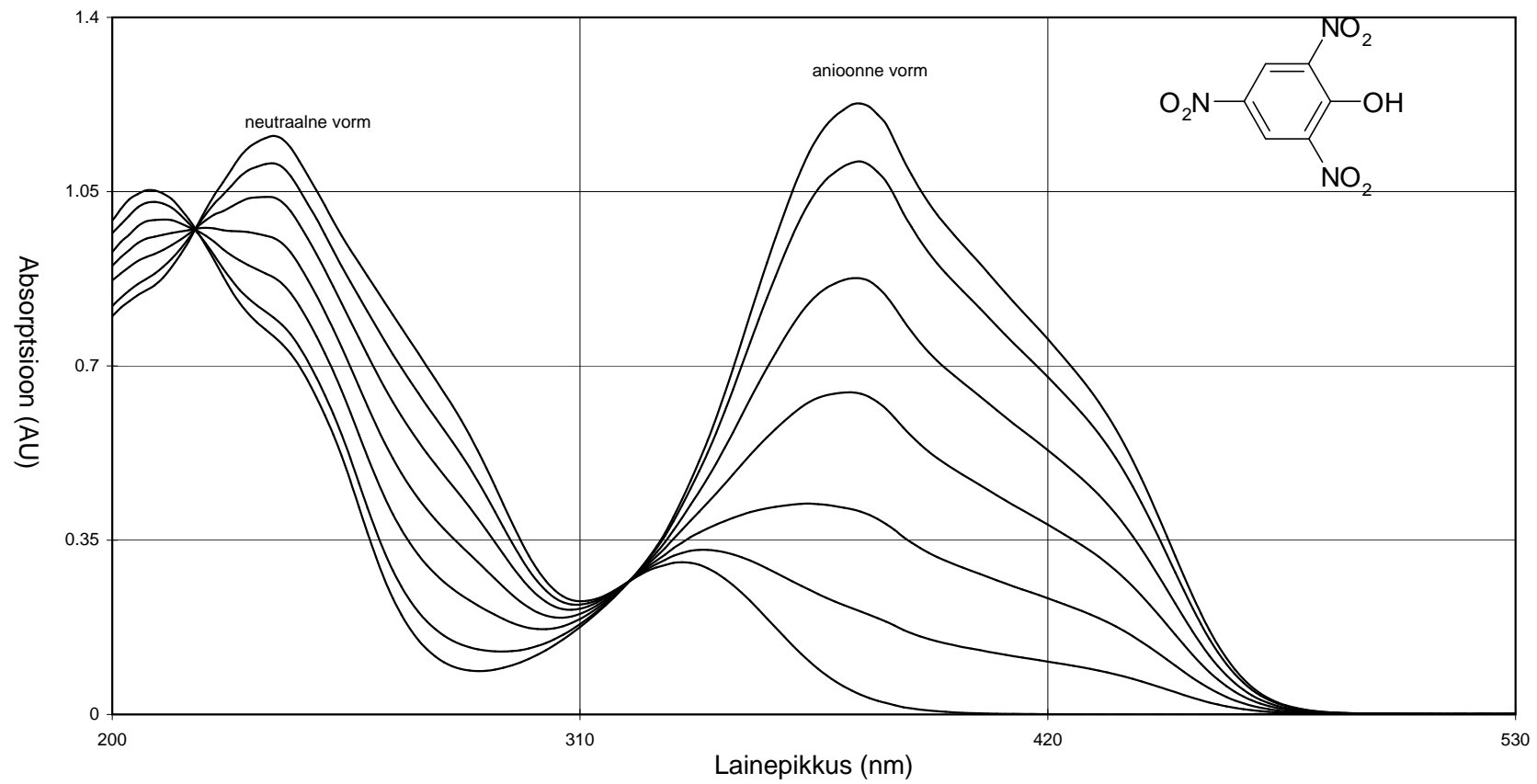
Lisa H52



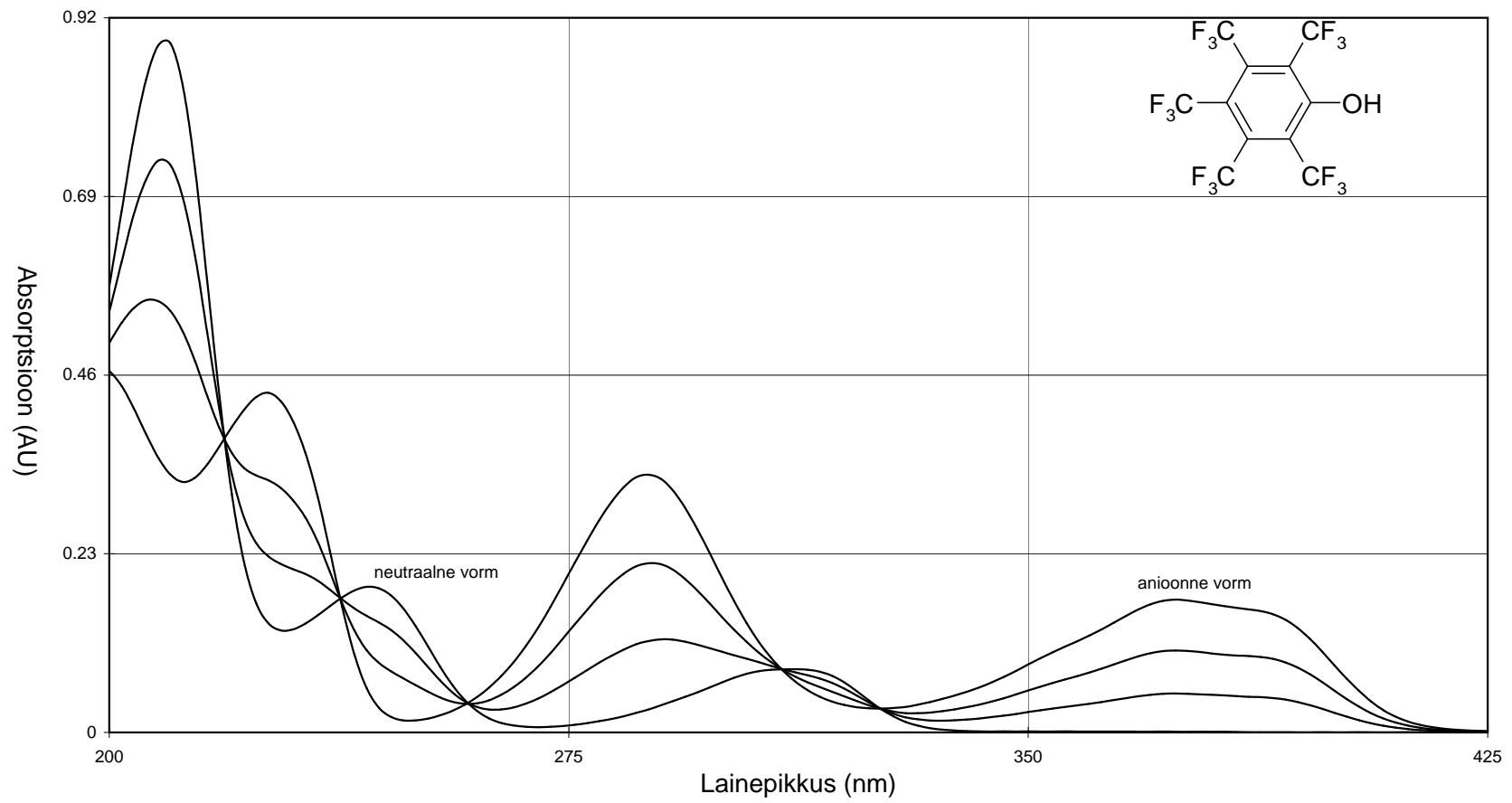
Lisa H55



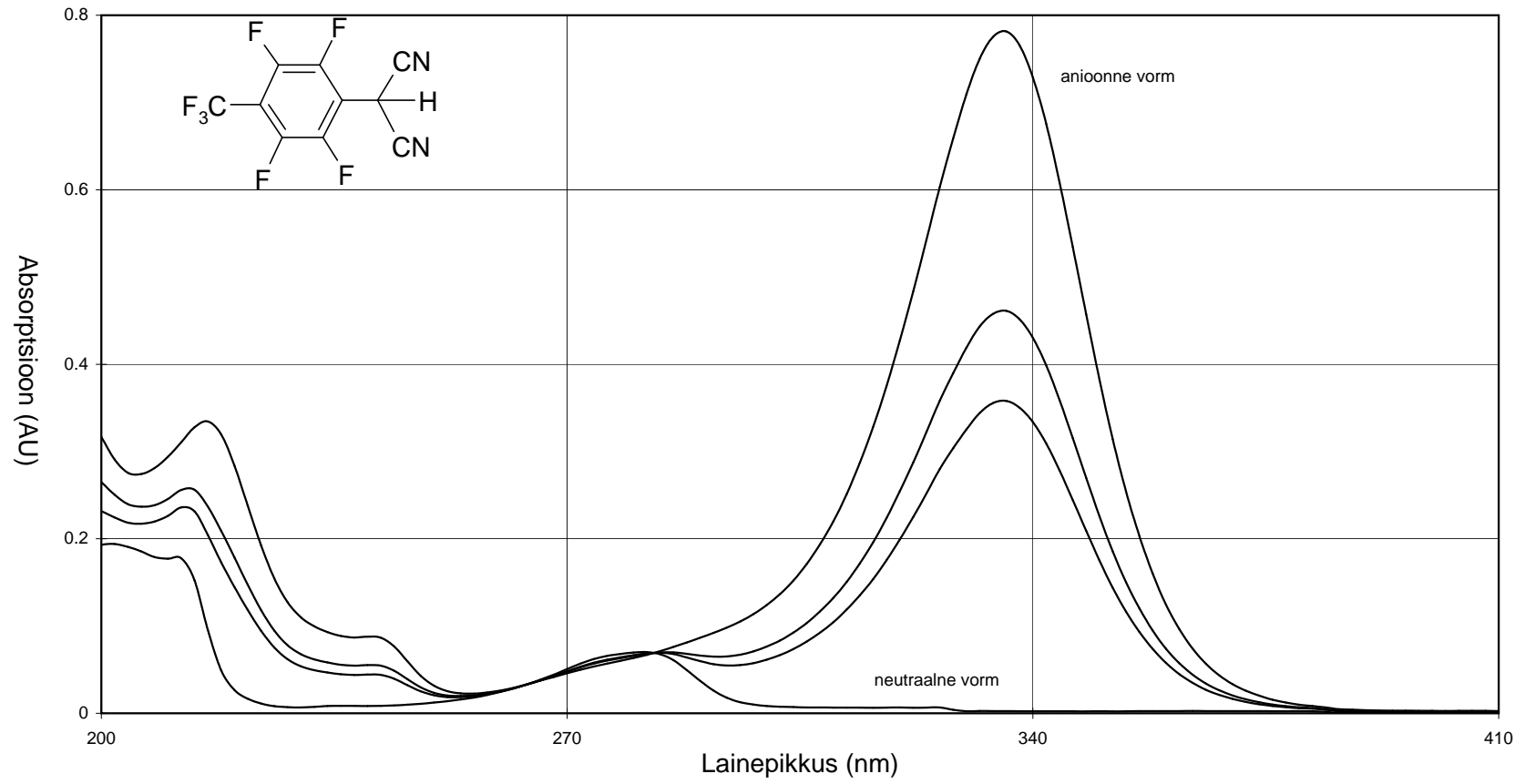
Lisa H58



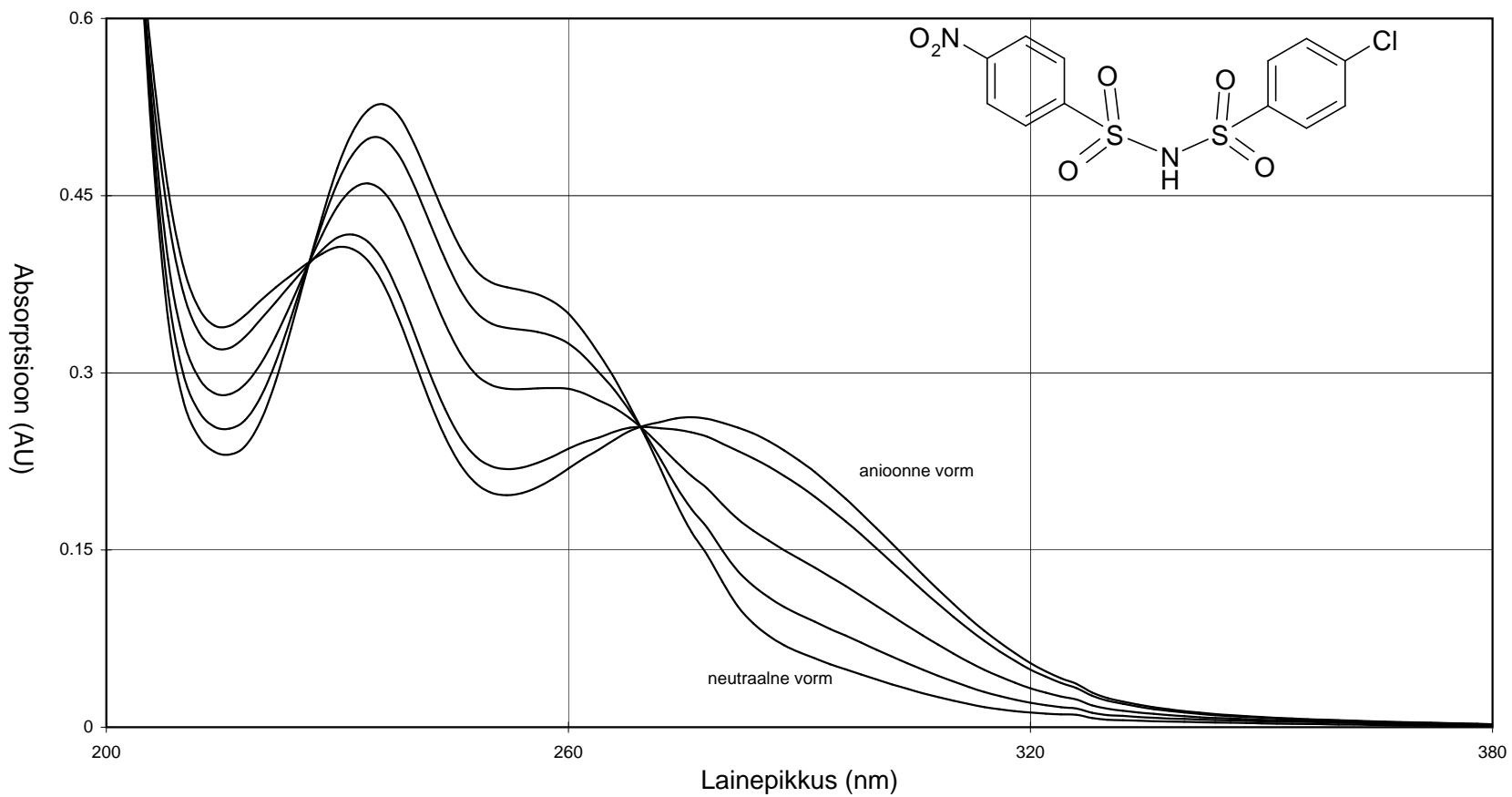
Lisa H59



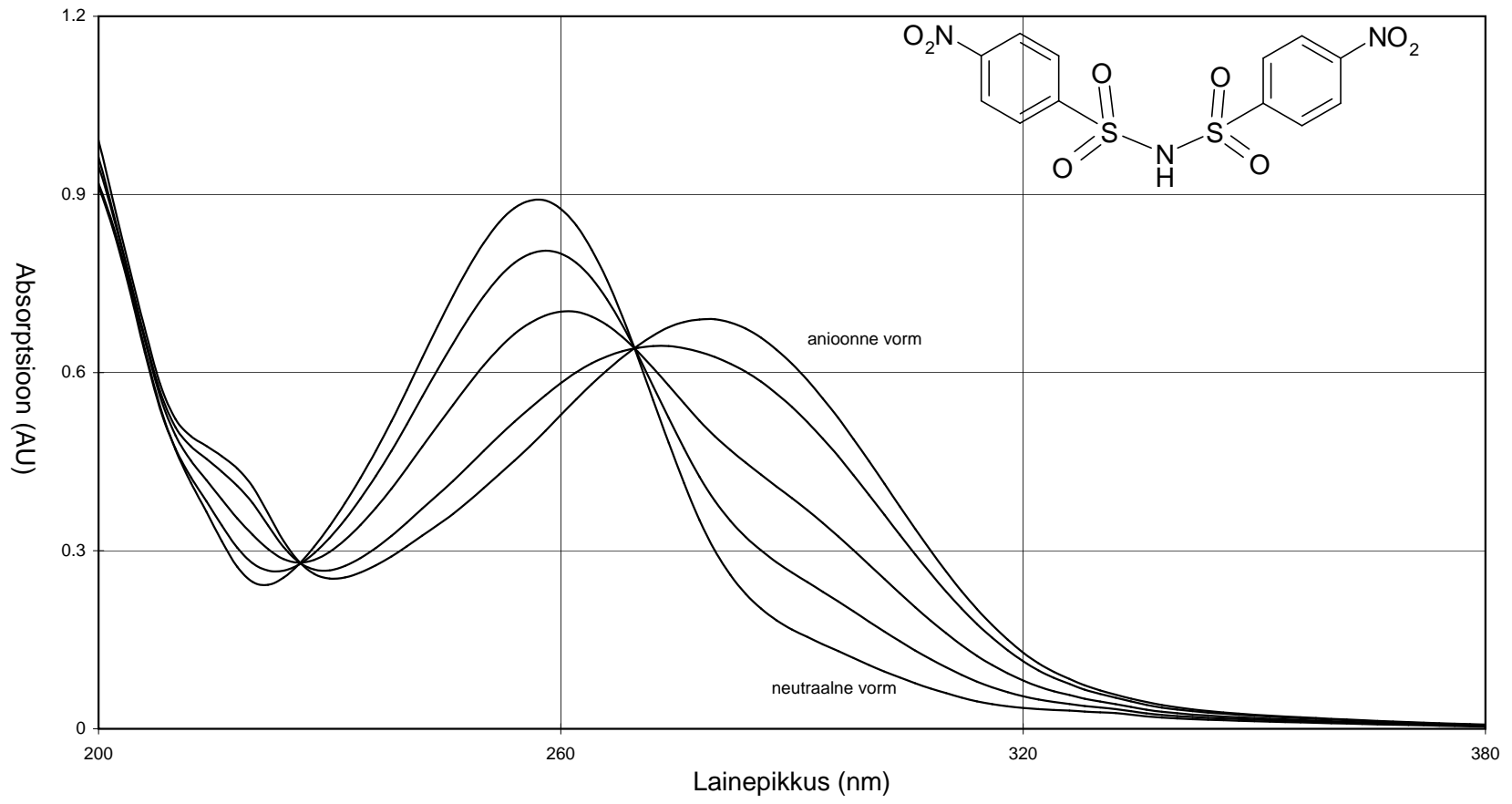
Lisa H61



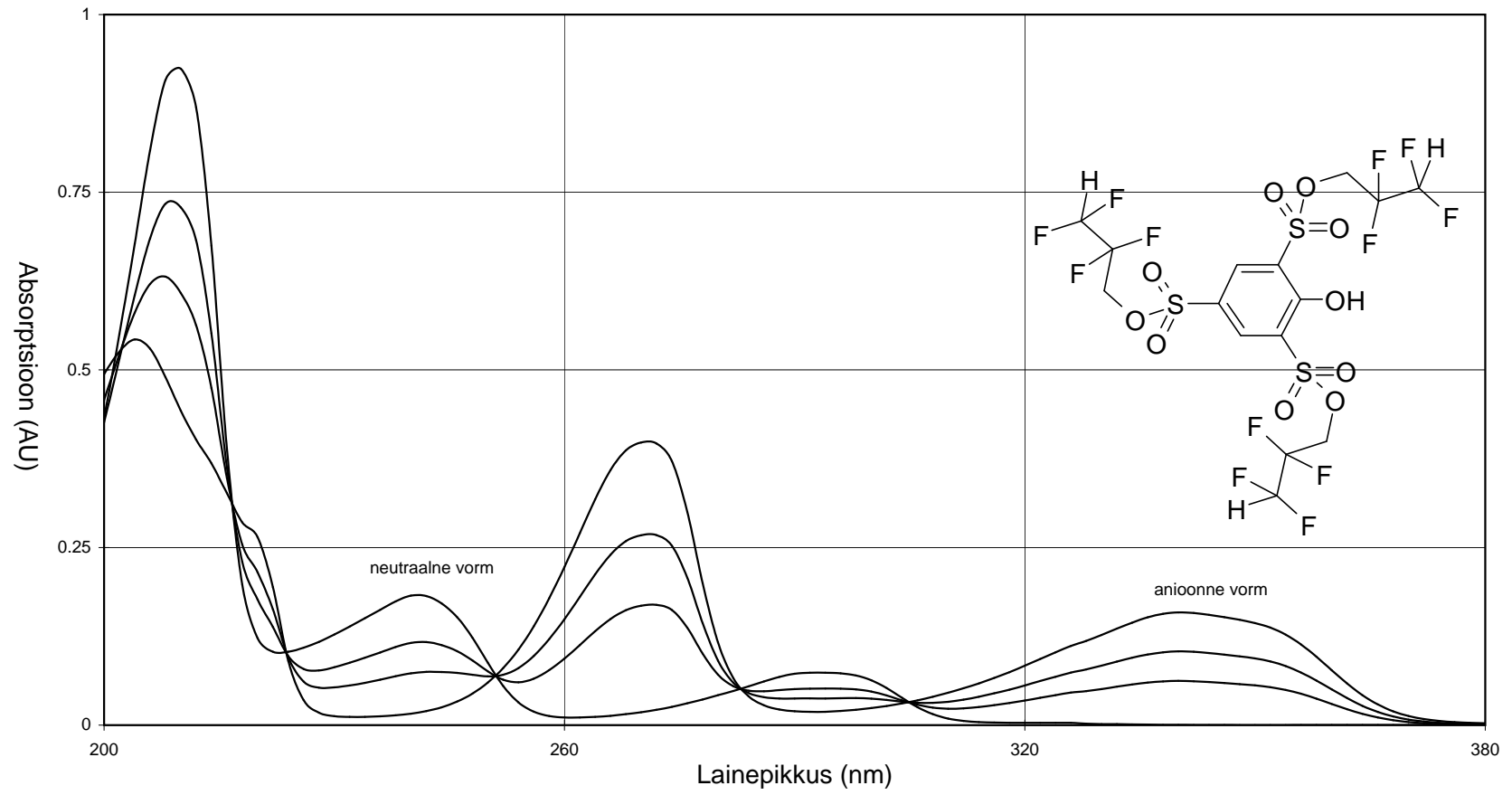
Lisa H64



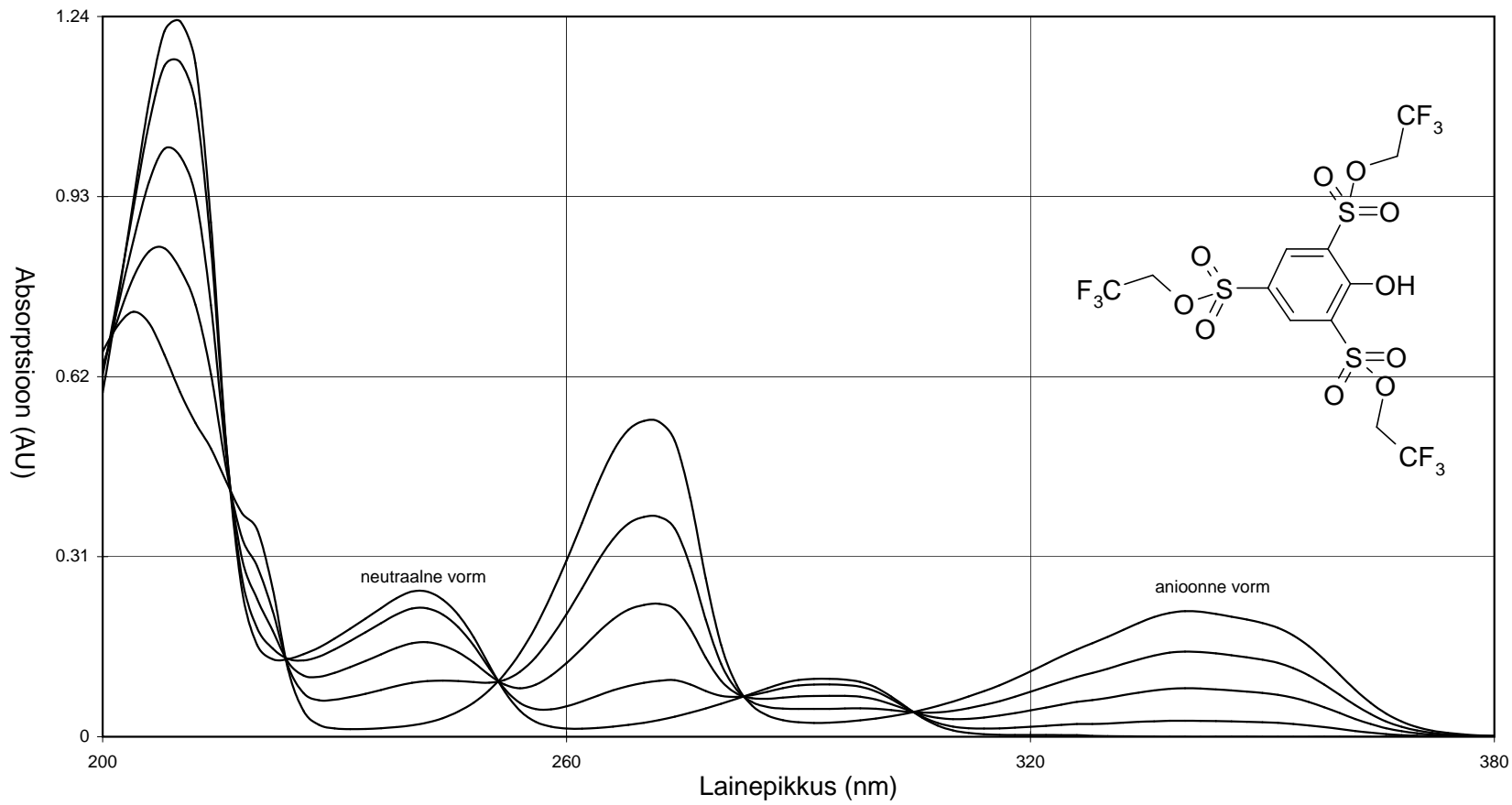
Lisa H66



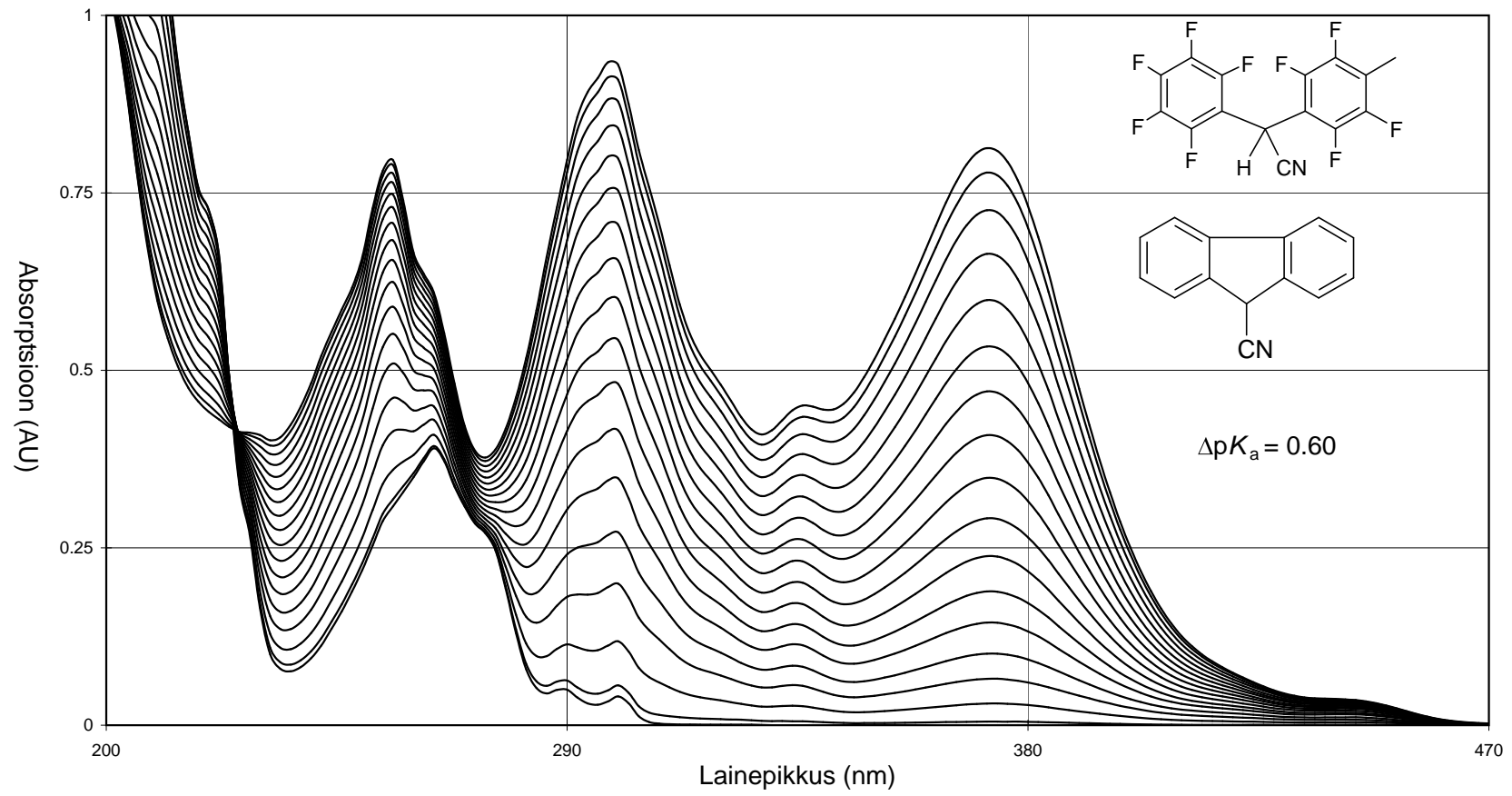
Lisa H67



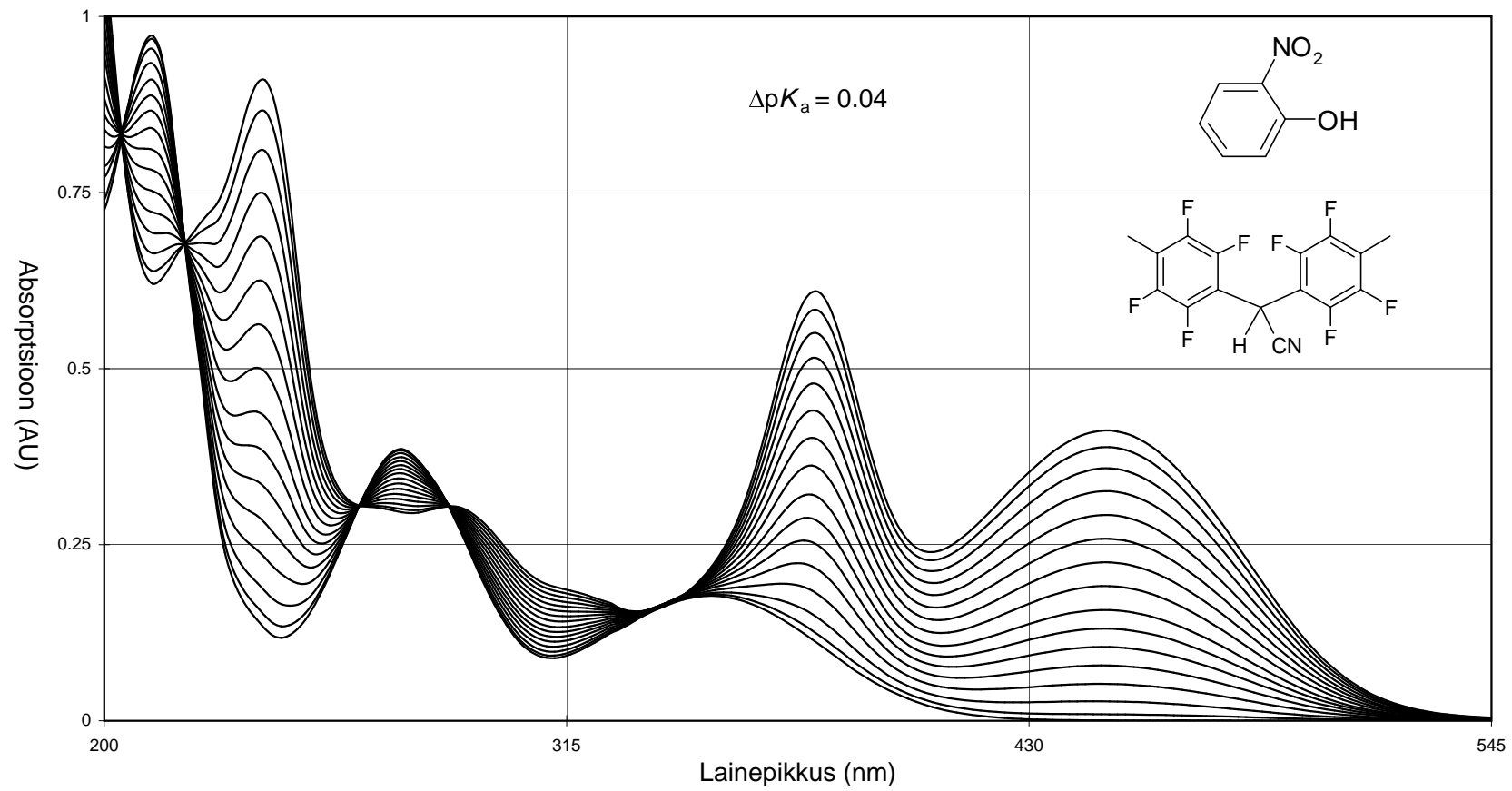
Lisa H68



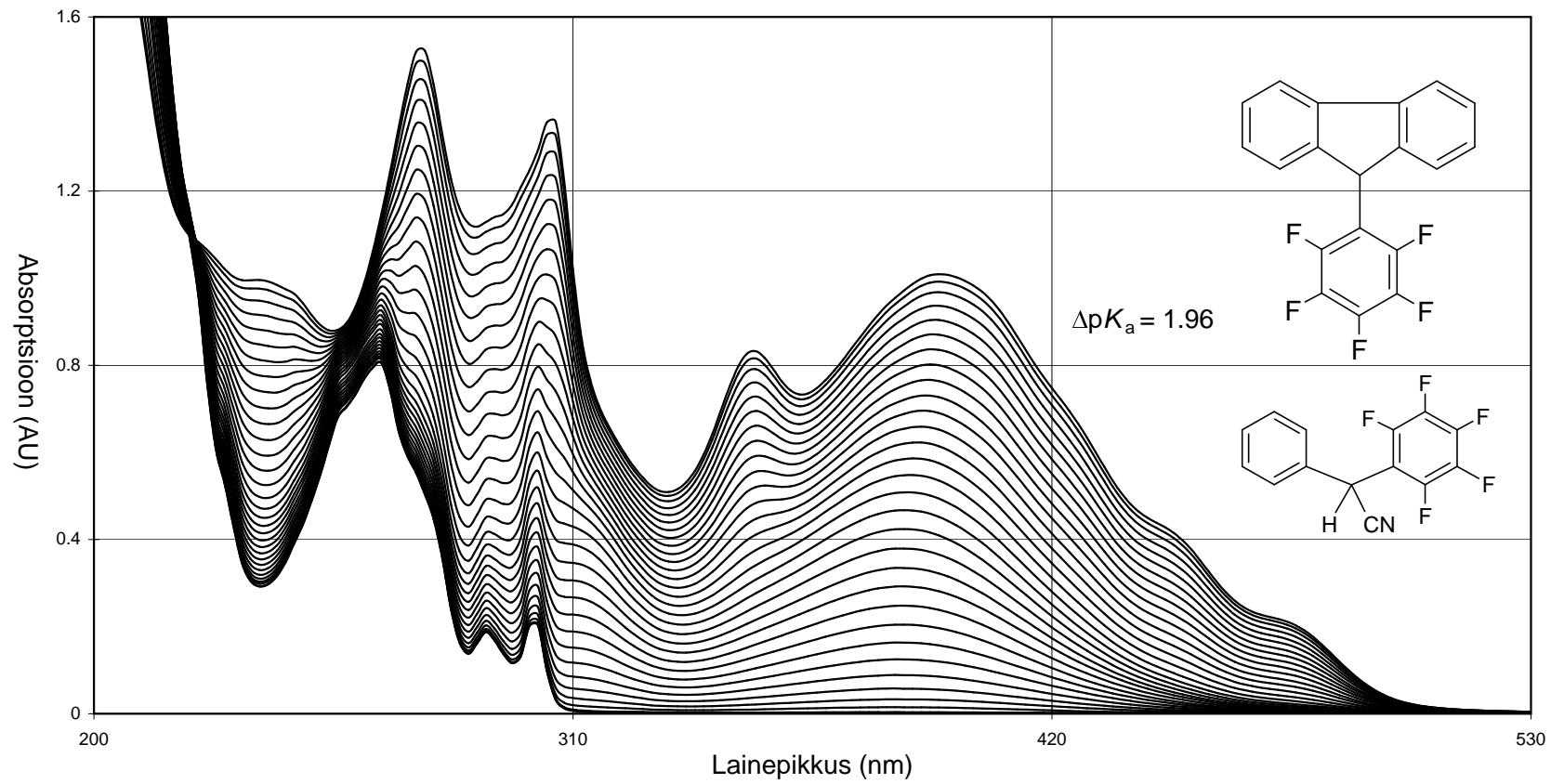
Lisa H69



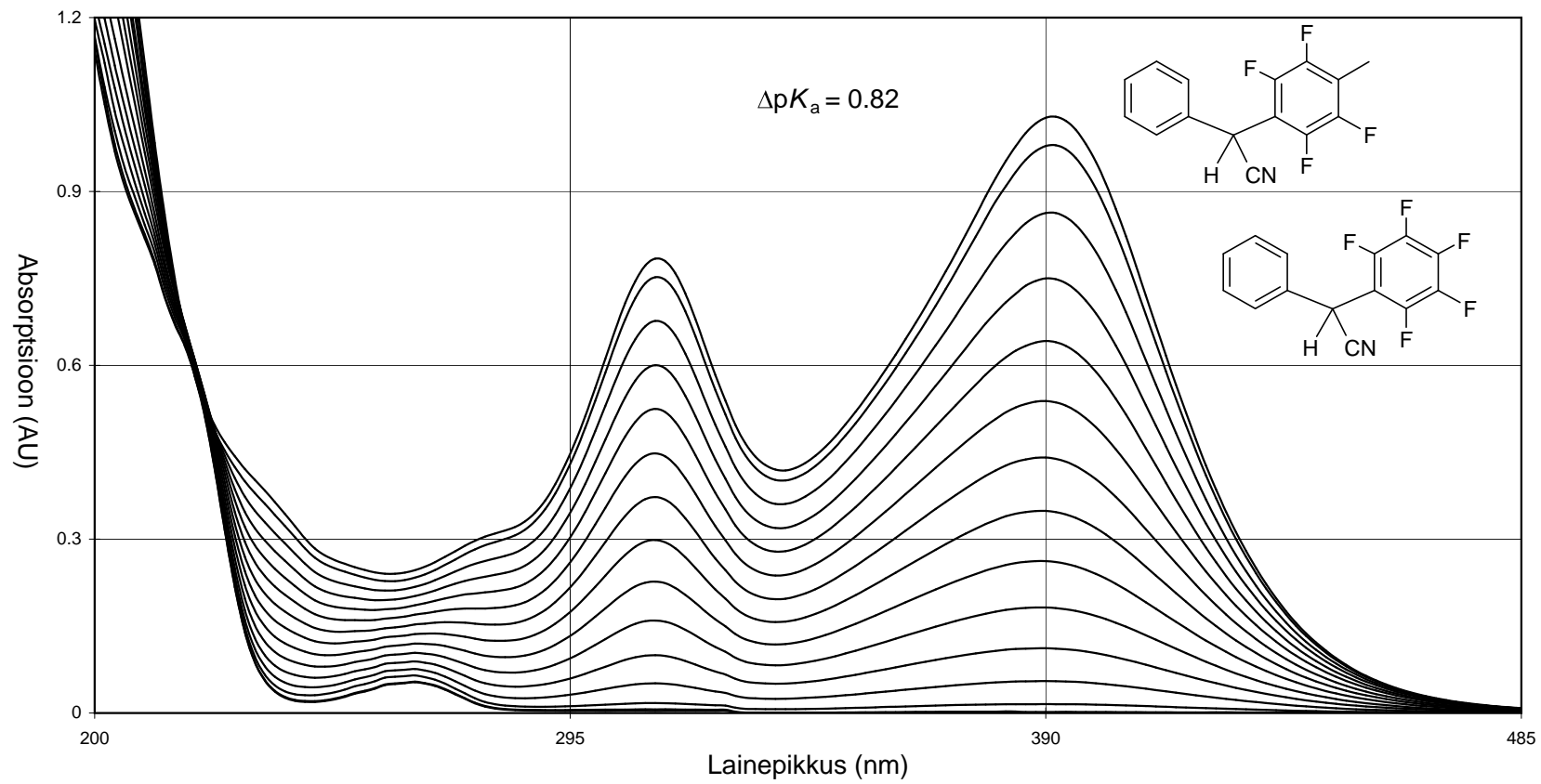
Lisa H70



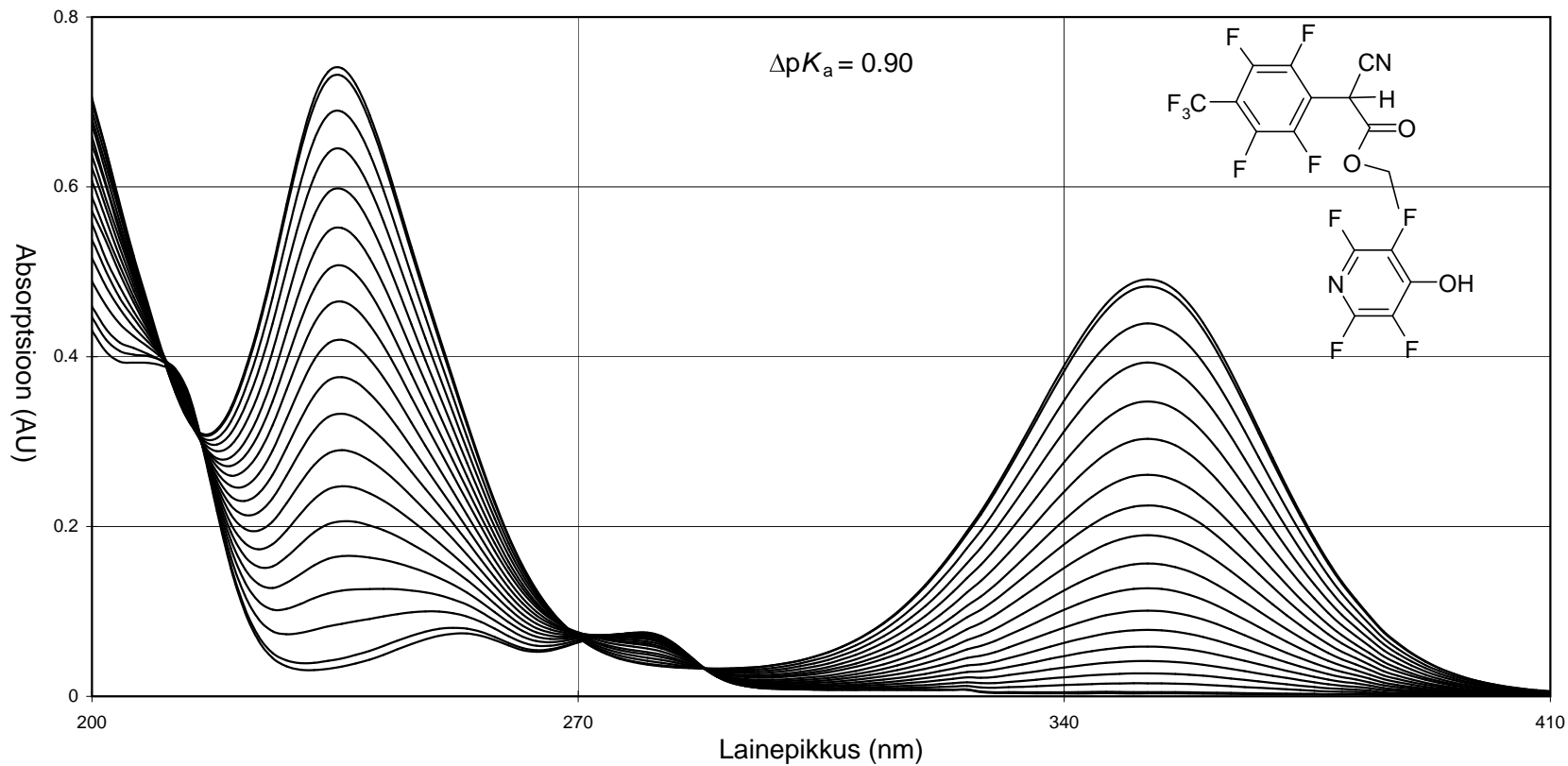
Lisa H71



Lisa H72



Lisa H73



Nr	Nörgem hape H2	Hape H1	C(H2)*10 ⁵ (M)	C(H1)*10 ⁵ (M)	ΔpK_a	s	Alus	Arvutus	Fail
1	9-C ₆ F ₅ -fluoreen	(C ₆ H ₅)(C ₆ F ₅)CHCN	1.97	3.36	1.96	0.02	EtP ₂ (dma)	S	180405.xls
2		(4-NC ₅ F ₄)(C ₆ H ₅)NH	1.26	1.97	1.78	0.02	EtP ₂ (dma)	S	140405C.xls
3		(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ H ₅)CHCN	1.65	1.52	1.15	0.02	EtP ₂ (dma)	S	140405B.xls
4	(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ H ₅)CHCN	(4-NC ₅ F ₄)(C ₆ H ₅)NH	1.50	1.62	0.63	0.02	EtP ₂ (dma)	S	140405A.xls
5		(C ₆ H ₅)(C ₆ F ₅)CHCN	1.42	3.42	0.82	0.03	EtP ₂ (dma)	S	110405B.xls
6	(4-NC ₅ F ₄)(C ₆ H ₅)NH	(C ₆ H ₅)(C ₆ F ₅)CHCN	3.37	1.55	0.20	0.01	EtP ₂ (dma)	S	140405.xls
7	(C ₆ H ₅)(C ₆ F ₅)CHCN	(4-Me ₂ N-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)NH	3.47	1.31	1.03	0.02	EtP ₂ (dma)	S	110405A.xls
8		(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)NH	2.90	7.57	1.20	0.01	EtP ₂ (dma)	S	110405.xls
9	(4-Me ₂ N-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)NH	(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)NH	5.56	1.63	0.17	0.02	EtP ₂ (dma)	S	310305A.xls
10		Oktafluorofluoreen	5.34	2.07	0.64	0.02	EtP ₂ (dma)	S	010405C.xls
11	(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)NH	Oktafluorofluoreen	2.43	2.56	0.45	0.01	EtP ₂ (dma)	S	310305.xls
12	2,3,4,5,6-(CF ₃) ₅ -aniliin	Oktafluorofluoreen	3.10	1.22	0.10	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	030205B.xls
13		Fluoradeen	2.26	1.70	0.72	0.03	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	030205A.xls
14		2-NO ₂ -fenool	7.06	8.02	1.70	0.06	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	310105B.xls
15		(4-Me-C ₆ F ₄) ₂ CHCN	0.353	1.36	1.73	0.04	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	030502.xls
16	Oktafluorofluoreen	Fluoradeen	1.24	2.28	0.58	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	040205.xls
17		9-COOMe-fluoreen	1.34	0.872	0.96	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	180305.xls
18	Fluoradeen	(C ₆ F ₅)CH(COOEt) ₂	1.00	3.11	1.05	0.03	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	180305A.xls
19	9-COOMe-fluoreen	2-NO ₂ -fenool	1.28	4.37	0.67	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	070205.xls
20		(C ₆ F ₅)CH(COOEt) ₂	0.937	3.30	0.68	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	170305B.xls
21		(4-Me-C ₆ F ₄) ₂ CHCN	1.93	1.93	0.73	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	080205A.xls
22	2-NO ₂ -fenool	(4-Me-C ₆ F ₄) ₂ CHCN	4.92	1.81	0.04	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	080205B.xls
23		(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	5.10	2.43	0.90	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	080205C.xls
24		9-CN-fluoreen	6.95	2.18	1.49	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	190804A.xls
25	(C ₆ F ₅)CH(COOEt) ₂	2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₃) ₃ -aniliin	4.33	1.81	0.35	0.03	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	170305.xls
26		(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	6.97	3.11	0.92	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	180205.xls
27	(4-Me-C ₆ F ₄) ₂ CHCN	2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₃) ₃ -aniliin	1.65	2.44	0.28	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	140305B.xls
28	2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₃) ₃ -aniliin	(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	2.7	3.69	0.57	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	140305A.xls
29	(4-Me-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	9-CN-fluoreen	3.61	0.621	0.60	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	140305.xls
30	9-CN-fluoreen	(4-H-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	2.00	2.13	0.25	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	200804.xls

31		(C ₆ F ₅) ₂ CHCN	2.37	1.88	0.26	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	190804.xls
32		2,4,6-Br ₃ -fenool	1.67	5.85	1.01	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	200804B.xls
33	(4-H-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	2,4,6-Br ₃ -fenool	3.45	9.67	0.76	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	200804A.xls
34		(2-C ₁₀ F ₇)(C ₆ F ₅)CHCN	4.45	4.09	1.03	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	280904.xls
35	(C ₆ F ₅) ₂ CHCN	2,4,6-tribromofenool	2.23	7.99	0.75	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	200804C.xls
36		(2-C ₁₀ F ₇)(C ₆ F ₅)CHCN	5.00	2.61	1.02	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	290904A.xls
37	(4-Cl-C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	2,4,6-Br ₃ -fenool	1.24	9.48	-0.01	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	300904B.xls
38		(2-C ₁₀ F ₇)(C ₆ F ₅)CHCN	2.32	2.20	0.29	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	300904A.xls
39		(2,4,6-Cl ₃ -C ₆ F ₂)(C ₆ F ₅)CHCN	3.06	1.89	0.26	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	250205B.xls
40		(2-C ₁₀ F ₇) ₂ CHCN	3.08	2.84	1.02	0.03	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	011004.xls
41	2,4,6-Br ₃ -fenool	(2,4,6-Cl ₃ -C ₆ F ₂)(C ₆ F ₅)CHCN	6.09	3.57	0.21	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	300904C.xls
42		(2-C ₁₀ F ₇)(C ₆ F ₅)CHCN	4.72	2.66	0.25	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	300904.xls
43	(2,4,6-Cl ₃ -C ₆ F ₂)(C ₆ F ₅)CHCN	(2-C ₁₀ F ₇)(C ₆ F ₅)CHCN	1.93	2.31	0.06	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	280904A.xls
44		2,3,5,6-F ₄ -fenool	3.71	3.48	0.40	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	250205_HK_TFP.xls
45		2,4,6-(SO ₂ F) ₃ -aniliin	2.31	10.4	0.48	0.03	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	220205A.xls
46		2,3,4,5,6-F ₅ -fenool	4.26	10.5	0.56	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	240205_HK_PFP.xls
47		(2-C ₁₀ F ₇) ₂ CHCN	1.76	1.40	0.82	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	011004A.xls
48		1-perfluoronaftool	4.82	2.41	0.50	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	240904_HK_1PFN.xls
49	(2-C ₁₀ F ₇)(C ₆ F ₅)CHCN	2,4,6-(SO ₂ F) ₃ -aniliin	2.44	4.13	0.43	0.03	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	210205A.xls
50	2,3,5,6-F ₄ -fenool	(2-C ₁₀ F ₇) ₂ CHCN	3.54	2.70	0.42	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	250205A_HK_TFP.xls
51	2,4,6-(SO ₂ F) ₃ -aniliin	(2-C ₁₀ F ₇) ₂ CHCN	10.4	0.535	0.34	0.03	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	220205.xls
52	1-perfluoronaftool	(2-C ₁₀ F ₇) ₂ CHCN	2.08	1.19	0.32	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	021003A_HK_1PFN.xls
53		9-C ₆ F ₅ -oktafluorofluoreen	2.31	1.99	0.76	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	021003_HK_1PFN.xls
54	2,3,4,5,6-F ₅ -fenool	(2-C ₁₀ F ₇) ₂ CHCN	9.73	2.42	0.25	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	250205A_HK_PFP.xls
55	(2-C ₁₀ F ₇) ₂ CHCN	9-C ₆ F ₅ -oktafluorofluoreen	1.82	0.768	0.44	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	240903.xls
56		2-perfluoronaftool	1.27	0.998	0.83	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	031003A_HK_2PFN.xls
57		(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	1.99	1.77	1.19	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	230903.xls
58	9-C ₆ F ₅ -oktafluorofluoreen	2-perfluoronaftool	2.88	0.944	0.41	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	031003_HK_2PFN.xls
59		(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	0.801	2.10	0.73	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	240903A.xls
60	2-perfluoronaftool	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	1.08	1.58	0.31	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	190904_HK_2PFN.xls
61	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)(C ₆ F ₅)CHCN	(4-H-C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	1.86	4.71	0.06	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	180804A.xls
62		(4-Cl-C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	1.76	3.19	0.75	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	180804.xls

63		4-C ₆ F ₅ -2,3,5,6-F ₄ -fenoal	2.37	2.52	0.36	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	030305_HK_NFP.xls
64	(4-H-C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	(2-C ₁₀ F ₇)CH(CN)COOEt	1.76	1.96	0.59	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	070804A.xls
65	2,3,4,5,6-Cl ₅ -fenoal	2,3,4,5,6-Br ₅ -fenoal	7.84	4.11	0.19	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	110803A.xls
66		(C ₆ F ₅)CH(CN)COOEt	6.85	6.30	0.28	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	260903A.xls
67		4-Me-C ₆ H ₄ CH(CN) ₂	3.17	2.81	0.41	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	120803A.xls
68	4-C ₆ F ₅ -2,3,5,6-F ₄ -fenoal	(2-C ₁₀ F ₇)CH(CN)COOEt	1.92	1.52	0.37	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	030305B_HK_NFP.xls
69	2,3,4,5,6-Br ₅ -fenoal	(C ₆ F ₅)CH(CN)COOEt	3.08	6.19	0.08	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	260903.xls
70		4-Me-C ₆ H ₄ CH(CN) ₂	1.79	2.51	0.26	0.03	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	120803.xls
71		2,4-(NO ₂) ₂ -fenoal	1.95	1.67	1.15	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	110803.xls
72	(C ₆ F ₅)CH(CN)COOEt	2,4-(NO ₂) ₂ -fenoal	2.55	3.39	1.10	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	040903A.xls
73	4-Me-C ₆ H ₄ CH(CN) ₂	2,4-(NO ₂) ₂ -fenoal	1.95	2.64	0.92	0.03	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	140803A.xls
74	(2-C ₁₀ F ₇)CH(CN)COOEt	(4-Cl-C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	2.64	2.98	0.10	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	160804.xls
75		4-CF ₃ -2,3,5,6-F ₄ -fenoal	2.65	3.06	1.03	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	160804A_HK_4CF3.xls
76		(4-NC ₅ F ₄)(2-C ₁₀ F ₇)CHCN	3.82	5.92	1.49	0.03	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	230704A.xls
77	(4-Cl-C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	4-CF ₃ -2,3,5,6-F ₄ -fenoal	2.13	2.93	0.92	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	160804B_HK_4CF3.xls
78	2,4-(NO ₂) ₂ -fenoal	(4-C ₅ F ₄)(C ₆ F ₄)CHCN	2.91	3.43	0.27	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	150803.xls
79		(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	4.06	2.05	0.60	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	050903.xls
80	4-CF ₃ -2,3,5,6-F ₄ -fenoal	(4-NC ₅ F ₄)(C ₆ F ₄)CHCN	6.02	3.55	0.03	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	170804_HK_4CF3.xls
81	(4-NC ₅ F ₄)(C ₆ F ₄)CHCN	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄) ₂ CHCN	2.20	1.79	0.27	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	281103.xls
82		(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	1.55	6.83	0.32	0.02	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	281103A.xls
83		(4-NC ₅ F ₄)(2-C ₁₀ F ₇)CHCN	4.75	7.05	0.37	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	230704.xls
84		(4-NC ₅ F ₄)CH(CN)COOEt	1.19	2.74	1.51	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	020305B.xls
85	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄) ₂ CHCN	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	2.11	0.809	0.05	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	271103A.xls
86	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	(4-NC ₅ F ₄)(2-C ₁₀ F ₇)CHCN	4.79	10.5	0.06	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	220704.xls
87		4-NC ₅ F ₄ -OH	0.663	2.87	0.90	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	210704_HK_Py.xls
88		3-CF ₃ -C ₆ H ₄ CH(CN) ₂	4.45	6.33	1.35	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	210704A.xls
89	(4-NC ₅ F ₄)(2-C ₁₀ F ₇)CHCN	(4-NC ₅ F ₄)CH(CN)COOEt	1.83	2.76	1.12	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	020305.xls
90		3-CF ₃ -C ₆ H ₄ CH(CN) ₂	8.79	7.64	1.32	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	220704A.xls
91	4-NC ₅ F ₄ -OH	3-CF ₃ -C ₆ H ₄ CH(CN) ₂	4.57	5.09	0.43	0.05	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	HK	210704_HK_Py.xls
92	(4-NC ₅ F ₄)CH(CN)COOEt	3-CF ₃ -C ₆ H ₄ CH(CN) ₂	1.02	2.24	0.19	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	020305A.xls
93		C ₆ F ₅ CH(CN) ₂	4.27	4.25	1.89	0.03	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	231104.xls
94	4-Me-C ₆ F ₄ CH(CN) ₂	(4-NC ₅ F ₄) ₂ CHCN	6.64	1.19	0.40	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	280205.xls

95	(4-NC ₅ F ₄) ₂ CHCN	C ₆ F ₅ CH(CN) ₂	1.99	4.29	0.45	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	231104A.xls
96		4-H-C ₆ F ₄ CH(CN) ₂	1.42	3.87	0.48	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S	280205A.xls
97	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ CH(CN) ₂	2,3,4,5,6-(CF ₃)-fenool	1.36	8.09	1.15	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	221104A.xls
98	Pikriinhape	2,3,4,5,6-(CF ₃)-fenool	1.78	4.40	0.53	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	221104.xls
99	2,3,4,5,6-(CF ₃)-fenool	4-CF ₃ -C ₆ F ₄ CH(CN) ₂	7.57	2.46	0.27	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	221104B.xls
100	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ SO ₂ NHSO ₂ C ₆ H ₄ -4-Cl	2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H) ₃ -fenool	2.64	5.14	1.02	0.03	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	070305B.xls
101		2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₃) ₃ -fenool	2.68	4.93	1.22	0.03	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	070305C.xls
102	(4-NO ₂ -C ₆ H ₄ SO ₂) ₂ NH	2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H) ₃ -fenool	2.24	6.83	0.00	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	070305.xls
103		2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₃) ₃ -fenool	2.34	4.46	0.20	0.01	<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr)	S, I	070305A.xls

$$\Delta pK_a = pK_a(H2) - pK_a(H1)$$

Arvutusmeetod: S-arvutatud UV-Vis spektrist vähimruutude meetodiga, I-arvutatud UV-Vis spektrist isosbestiliste punktide järgi, HK-üks hapetest moodustab homoassotsiaatkomplekse, arvutustes arvesse võetud