

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Orgaanilise ja bioorgaanilise keemia instituut

HANNES SIMUSTE

FENÜÜLMAGNEESIUMBROMIIDI
MOODUSTUMISE KINEETIKA TOLUEENIS

Magistritöö

Juhendaja: Prof. emer. Ants Tuulmets
Prof. Akad. Jaak Järv

Tartu, 2005

Sisukord

Sissejuhatus.....	3
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	5
1.1 Grignard'i reaktiivi moodustumine	5
1.2 Grignard'i reaktiivi tekke kineetika	7
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	10
2.1. Kasutatud reaktiivid	10
2.2 Eksperimendi meetodika	11
2.2.1 Meetodika puhtas etüületris	11
2.2.2 Meetodika eeter-tolueen segus	11
2.3 Reaktsioonisegu analüüs	12
2.3.1 Gaasikromatograafiline analüüs.....	12
2.3.2 Magneesiumorgaanilise ühendi kontsentratsiooni määramine atsidimeetriliselt	13
2.3.3 Halogeniidiooni määramine argentomeetriliselt.....	14
3. TULEMUSED JA ARUTELU	15
3.1 Reaktsiooni kiiruse sõltuvus kontsentratsioonist.....	16
3.1.1 Bromobenseen etüületris.....	16
3.1.2 Bromobenseen etüüleeter-tolueen segus.....	20
3.1.3 Aktivatsiooniparameetrite arvutamine.....	22
3.1.4 Monosolvateeritud Grignard'i reaktiivi katalüütilise toime uurimine	24
4. Kokkuvõte.....	28
Summary	29
5. Kasutatud kirjandus	30
LISA.....	32

Sissejuhatus

Grignard'i reaktiivid on magneesiumorgaanilised ühendid, mis saadakse magneesiumi ja orgaanilise halogeniidi vahelisel reaktsioonil. Lahustina on traditsiooniliselt kasutusel olnud elektrondonoorsed solventid nagu näiteks eetrid. Etüüleeter on keemilises mõttes väga hea solvent selliste ühendite saamisel. Grignard'i reaktiivid lahustuvad selles hästi, reaktsioonid on kiired ja heade saagistega. Samas on ta väga lenduv ja plahvatusohtlik ning see teeb tema kasutamise tööstuses küllaltki kalliks ja keeruliseks. Sellepärast uuritakse intensiivselt alternatiivseid võimalusi. Üheks võimaluseks on teha Grignard'i reaktiive süsivesinik keskkondades väikeste (vähem kui üks mool alust ühe mooli halogeniidi kohta) eetri koguste juuresolekul. Kuna Grignard'i reaktiiv on solvateeritud vähemalt kahe eetri molekuliga, siis vaba eetrit enam lahuses ei esine. Süsivesinikud on suhteliselt odavad, mittehügrooskoopid ja vähem ohtlikud kui kergesti süttivad eetrid [1].

Grignard'i reaktiivi kasutatakse laialdaselt räniühendite tootmises ja teistes protsessides. Sellest tulenevalt tunneb tööstus suurt huvi magneesiumorgaaniliste ühendite uurimise vastu.

Tartu Ülikooli keemiaosakonna orgaanilise keemia instituudil on pikaajalised traditsioonid Grignard'i reaktiivi uurimisel. Eelkõige on tegeletud alküülmagneesiumorgaaniliste ühendite uurimisega [2]. Meie huvi arüülmagneesium orgaaniliste ühendite vastu sai tõuke koostööst Dow Corning Corporation-ga (USA), keda huvitab eeskätt fenüülmagneesiumkloriidi uurimine. Samuti ei ole fenüülmagneesiumkloriide ja – bromiide peaaegu üldse uuritud. Kuna Dow Corning Corporation ei ole praegu huvitatud avaldamaks tulemusi fenüülmagneesiumkloriidi kohta ja selle kineetika mõõtmine on komplitseeritud (reaktsioon etüüleetris toimub kõrgendatud rõhul ja kõrgemal temperatuuril), siis valisime mudelreaktsiooniks fenüülmagneesiumbromiidi.

Hiljutised tööd Grignard'i reaktiivi tekke mehhanismi kohta näitavad, et alküülmagneesium - ja arüülmagneesiumhalogeniidide tekkimine toimub erinevate elektronmehhanismide järgi [3,4]. Oli huvitav uurida, kas selle tulemusena midagi muutub ka kineetiliselt.

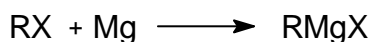
Selles töös uuritakse fenüülmagneesiumbromiidi tekke kineetikat. Solvendina vaadeldi nii puhast etüüleetrit kui ka tolueni väikeste etüüleetri koguste juuresolekul.

Määrati reaktsiooni kiiruskonstandid ja arvutati aktivatsiooniparameetrid. Varasematest töödest on teada [2], et alküülmagneesiumhalogeniide korral väikeste eetri koguste juuresolekul toimub reaktsioon kahes etapis ja teist etappi katalüüsib esimeses staadiumis tekkinud monosolvateeritud reaktiiv. Sellepärast võeti vaatluse alla ka siin võimalik katalüütiline toime.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

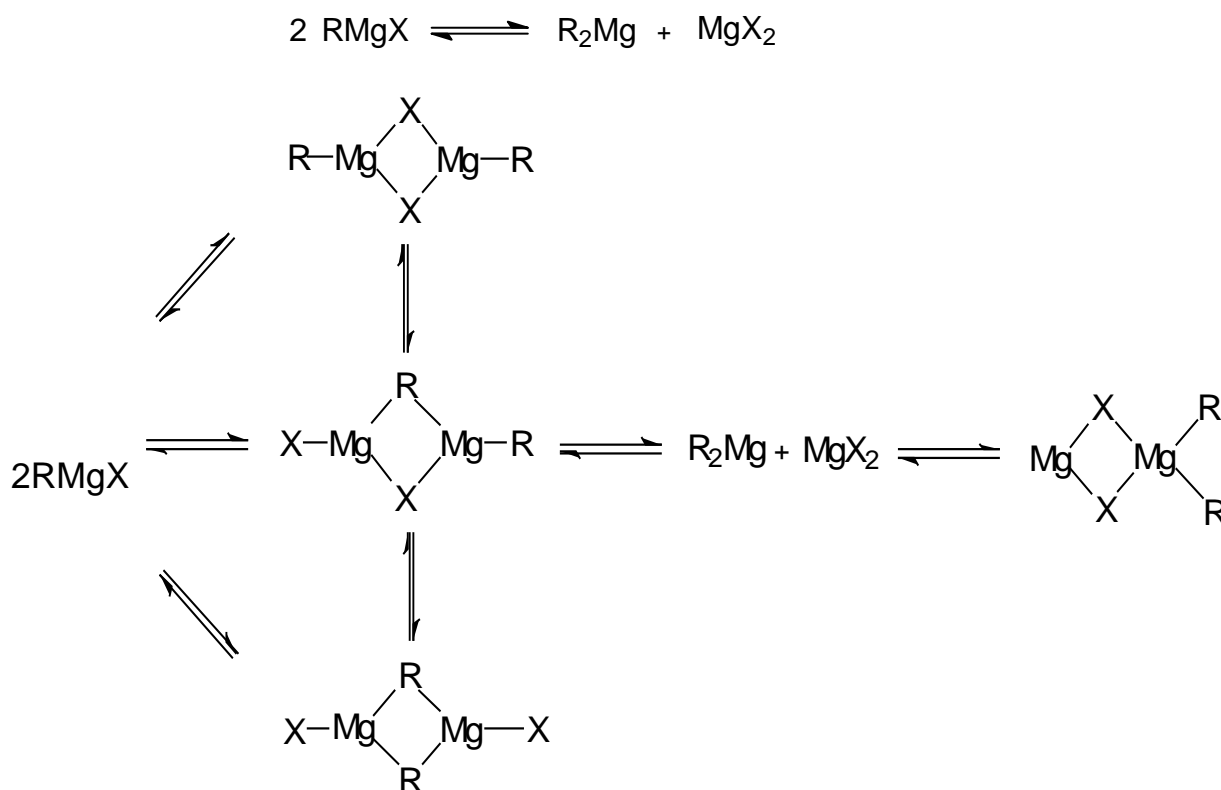
1.1 Grignard'i reaktiivi moodustumine

Magneesiumorgaanilised ühendid saadakse orgaanilise halogeniidi ja magneesiumi vahelisel reaktsioonil. Seda protsessi katalüüsivad orgaanilised alused [5].



Lahustiks kasutatakse enamasti elektrondonoorseid solvente nagu eetrid ja amiinid. Grignard'i reaktiiv moodustab aluselise solvendiga doonor-aktseptoorseid komplekse.

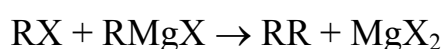
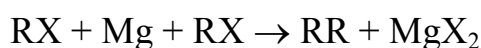
Grignard'i reaktiivi valem RMgX vastab kõigile stöhhiomeetria nõutele. Tegelikult on see aga palju keerukam. Õigemini kirjeldab Grignard'i reaktiivi järgmine skeem [1].



Grignard'i reaktiivi tekkimine on heterogeenne protsess. Sellepärast peavad magneesium ja halogeniid olema hästi kontaktis. Reaktsiooni vältel võivad metalli pinnale sadeneda mitmed reaktsiooniproduktid nagu magneesiumhalogeniid. See desaktiveerib magneesiumi pinda. Sellepärast on oluline osa solvendi valikul.

Produktid peavad kasutatavas solvendis olema lahustuvad. Samuti on oluline solvendi ohtlikkus, ja majanduslik aspekt, ka võib solvent mõjutada Grignard'i reaktiivi keemiat nagu saagised ja stereokeemia [1].

On saadud magneesiumorgaanilisi ühendeid süsivesinik keskkondades [6]. Üldiselt reaktsioonid mittesolvateeritud Grignard'i reaktiiviga on kvalitatiivselt sarnased traditsiooniliste Grignard'i reaktiividega. Siiski on ka mitmeid erinevusi. Mittesolvateeritud reagentid on aktiivsed polümerisatsiooni katalüsaatorid, kusjuures eeterlahused on inaktiivsed. Solvateerimata reagentid on andnud häid tulemusi ka mitmete metallorgaaniliste ainete sünteesil. Solvateerimata magneesiumorgaaniliste halogeniidide kasutamine on piiratud primaarsete alküül- ja arüülühenditega. Hargnenud ahelaga alküülhalogeniidid, vinüül-, allüül- ja bensüülhalogeniidid ei reageeri sellistes tingimustes või annavad Würtzi kõrvalprodukte, mis vähendavad Grignard'i reaktiivi saagist. Samuti teeb nende kasutamise raskeks nende halb lahustuvus süsivesinikes [2]. Würtzi produktide teket võib iseloomustada kahe reaktsiooniga:



Würtzi saadusi tekib enam hargnenud ahelatega halogeniididest ja neid moodustub rohkem süsivesinikes. Würtzi produktide osakaal Grignard'i tekkel on lihtsalt määratav.

Metallorgaanilisi ühendeid tehakse ka süsivesinik keskkondades väikeste koguste doonorsete solventide juuresolekul [7,8]. Süsivesinik keskkonnana kasutatakse tihti tolueni. Suure osa ebasoovitavaid omadusi, mis kaasnevad solvateerimata Grignard'i reaktiividega saab kõrvaldada kui kasutada väikseid koguseid doonorsete solvente. Väikeste koguste (1 mool või vähem ühe mooli halogeniidi kohta – nimetatakse osaliselt solvateeritud Grignard'i reaktiivideks) solvateerivate reagentide, näiteks eetrid, tertsiarsed amiinid, juuresolekul reageerivad isegi sekundaarsed ja tertsiarsed halogeniidid pehmetes tingimustes ja heade saagistega [9]. Magneesiumi ja halogeniidi vahelise reaktsiooni kiirus sõltub ka halogeniidist. Reaktiivsus kasvab reas $Cl < Br < J$. Samas suunas kasvab aga ka kõrvalreaktsioonide osakaal, mis viib Grignard'i reaktiivi saagise vähenemiseni [10]. Näiteks, PhCl ei reageeri magneesiumiga tavatingimustes etüüleeter-tolueen segudes.

Selleks on vaja reaktsioon läbi viia autoklaavis kõrgemal rõhul ja temperatuuril. PhBr reageerib mõistliku kiirusega üpris madalatel temperatuuridel.

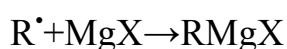
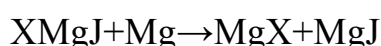
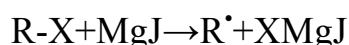
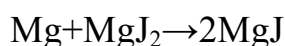
Grignard'i reaktiivi tekkereaktsiooni kulgemiseks on oluline osa magneesiumi pinnal. Reaktsiooni initsieerimine on tihti keeruline protsess. Isegi väga kuivades tingimustes võib Grignard'i reaktsiooni kulgemine olla tugevasti mõjutatud magneesiumi pinna ettevalmistamisest [11].

Halogeniidi ja magneesiumi vahelise reaktsiooni esimene faas on aktiveerimine. Aktiveerimine võib olla ebameeldivalt pikk protsess ja niikaua kui see kestab Grignard'i reaktiivi ei tekki [12]. Sellepärast on uuritud mitmeid magneesiumi pinna aktiveerimise võimalusi. Laialdasemalt on kasutatud reaktsioonisegu mõjutamist ultraheliga ja Gilmani katalüsaatorit [1].

Ultraheli on tuntud Grignard'i reaktsiooni kiirendaja. Arvatakse, et ultraheli kiirendab reaktsiooni produktide transporti lahusesse ja/või tekitab lokaliseeritud kõrge temperatuuriga alasid [11].

Gilmani katalüsaatori olemus seisneb selles, et enne reaktsiooni lisatakse segusse paar kristallikest joodi. Arvatavasti tekib selle käigus magneesiumjodiid, mis toimib Grignard'i reaktsioonil aktiveerijana. Magneesiumjodiid on rohkem lahustuv ja reaktiivsem kui metalliline magneesium ning sellepärast käitub ta nagu katalüsaator [1].

Magneesiumi aktiveerimise mehhanism joodiga.



Alküülhalogeniidide korral suureneb magneesiumi reaktiivsus kui seda legeerida liitiumiga. Reaktiivsus väheneb kui magneesiumi legeerida suurema elektronegatiivsusega metallidega [12].

1.2 Grignard'i reaktiivi tekke kineetika

Magneesiumi ja orgaanilise halogeniidi vaheline reaktsioon kulgeb metalli ja lahuse piirpinnal. Whitesides ja tema grupp on uurinud kineetikat tsüklopentüülbromiidi ja magneesiumi vahelise reaktsiooni kineetikat etüüleetris.

Selle reaktsiooni kiirus on limiteeritud magneesiumorgaanilise ühendi transpordiga metalli pinnalt lahusesse. Grignard'i reaktsiooni kiirus on võrdeline halogeniidi kontsentratsiooniga, magneesiumi pindalaga, lahuse segamise kiirusega ja pöördvõrdeline lahuse viskoossusega [13].

$$-d[\text{RBr}]/dt \sim [\text{RBr}]A_{\text{Mg}}\omega\eta^{-1}$$

A_{Mg} on magneesiumi pindala, η on lahuse viskoossus ja ω reaktsioonisegu segamise kiirus.

Orgaanilise halogeniidi ja magneesiumi vaheline reaktsioon algab induktsiooniperioodiga, mille käigus tekivad aktiivsed tsentrid. Reaktsioon toimubki nendes tsentrites. Grignard'i moodustumise ajal nende arv enam ei kasva. Seega reaktsiooni edasine kulgemine ei toimu aktiivsete tsentrite juurde tekkimise arvelt vaid nende tsentrite kasvuga sügavuti [12]. Kui reaktsioonis tekkiks uued aktiivsed tsentrid, siis peaks kiirus märgatavalt vähenema reaktsiooni käigus, sest magneesiumi pindala väheneb. Siiski sellist efekti ei ole täheldatud. Seda kinnitavad vähemalt kahe uurimisgrupi töö tulemused. [11,12, 14].

Tartu Ülikoolis on hiljuti valmistatud primaarseid, sekundaarseid ja tertsiarseid alküülmagneesium kloriide toluueni lahustes, mis sisaldavad üks või vähem ekvivalendi orgaanilist alust halogeniidi kohta [15,16]. Toluuen on küllaltki hea solvent sünteesimaks selliseid osaliselt solvateeritud Grignard'i reaktiive kuna selles saab valmistada küllalt kontsentreeritud lahuseid (~1M).

Paar aastakümmend tagasi uuriti Tartu Ülikoolis professor A. Tuulmetsa juhtimisel alküülmagneesiumhalogeniidide tekkekineetikat väikeste orgaaniliste aluste juuresolekul [17-21]. Kõige tähtsam ja varem mitte teada olnud fakt on see, et Grignard'i reaktiivi tekkimine väikeste koguste orgaaniliste aluste juuresolekul toimub kahes etapis. Esimeses etapis moodustub monosolvateeritud reaktiiv, mille teke on kiire. Pärast seda kui on tekkinud monosolvateeritud Grignard'i reaktiiv läheb reaktsioon edasi aeglaselt, kusjuures aeglasem etapp on katalüüsitud monosolvateeritud Grignard'i reaktiivi poolt. Aeglane etapp käib niikaua kuni kogu halogeniid on üle viidud metallorgaaniliseks ühendiks. Kui suhe $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hal} < 1$, siis võib seda produkti lugeda mitesolvateerituks, kuigi selle lahustuvus toluuenis on märkimisväärne. Solvateerimata magneesiumorgaanilised ühendeid peetakse toluuenis praktiliselt lahustumatuks. Arvatavasti toimub monosolvateeritud Grignard'i reaktiivi

ja solvateerimata reaktiivi vahel komplekseerumine, mis suurendab viimase lahustuvust.

Reaktsiooni aeglases etapis toimub produkti lineaarne juurdekasv ajas. Lineaarse osa tõus suureneb orgaanilise aluse suhtelise hulga suurenemisega. See seaduspärasus kehtib nii siis kui reaktsioonisegusse pannakse halogeniidi ülehulk võrreldes alusega kui ka siis kui pärast monosolvateeritud katalüsaatori moodustumist lisatakse juurde portsjon halogeniidi. Järelikult sellistes tingimustes on orgaanilise aluse ja magneesiumi vaheline reaktsioon nullindat järku ja on katalüüsitud monosolvateeritud Grignard'i reaktiivi poolt.

Nullindat järku kiiruskonstandi sõltuvus katalüsaatori kontsentratsioonist on määratud halogeniidi ja orgaanilise aluse poolt. Alküülbromiidide korral on kiiruskonstandid ruutsõltuvuses orgaanilise aluse sisaldusest reaktsiooni segus, alküülkloriidide korral sõltuvad kiiruskonstandid alusest lineaarselt[18,19,21].

Kui lisatav orgaaniline halogeniid on erinev sellest, millest on valmistatud monosolvateeritud katalüsaator, siis on täheldatud huvitavat efekti. Produkti juurdekasvu kiirus hakkab ajas kõikumama-ostsilleerima [21]. See fenomen tuleb esile eriti siis kui lähteaineteks on erinev halogeniidrühm või kui on oluliselt erinevad alküülrühmad. Seda nähtust on küllalt raske seletada. On teada, et lahuses on nii katalüsaator kui ka märkimisväärne hulk reaktsiooni produkti. Järelikult solvateerimata produkt on komplekseeritud solvateeritud alküülmagneesium halogeniidiga. Arvatakse, et toimub orgaanilise aluse jaotumine lahustunud osakeste vahel. Kui ümberjaotumine ja –komplekseerumine ei ole piisavalt kiired ei jõua süsteem koheselt tasakaalu ja võib väljenduda ostsilleerimisena. Samas, et reaktsioon saaks ühtlaselt toimuda, on vaja eemaldada reaktsiooni produkte magneesiumi pinnalt. Kui see on limiteeriv, siis võib see põhjustada aktiivseid ja inaktiivseid reaktsioonitsentreid ning tulemuseks on reaktsiooni kiiruse kõikumine ajas.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1. Kasutatud reaktiivid

TOLUEEN–kuivatati naatriumiga ja destilleeriti.

k.t. 110 °C

MAGNEESIUM–kasutati FLUKA magneesiumi laaste

kvaliteet 99,8%

DIETÜÜLEETER–kuivatati naatriumi traadiga, keedeti 1 tund, pärast destilleeriti.

k.t. 34,5-35 °C

BROMOBENSEEN–kasutati “ч” puhtuseastmega reaktiivi

0,1N VÄÄVELHAPE valmistati fiksanaalist

0,1N KAALIUMHÜDROKSIID valmistati fiksanaalist

0,1N HÖBENITRAAT kasutati 99,87% puhtusega reaktiivi.

BUTÜÜLKLORIID kuivatati veevabal kaltsiumkloriidil ja destilleeriti

HEPTAAN kuivatati veevabal kaltsiumkloriidil ja destilleeriti

2.2 Eksperimendi metoodika

2.2.1 Metoodika puhtas etüüleetris

Kuna reaktsioon on väga eksotermiline, siis oli raske kontrollida reaktsioonisegu temperatuuri. Sellepärast viidi eksperiment läbi keevas eetris umbes 35 °C juures.

Reaktsioonil kasutati kahe kaelaga kolbi, milles oli magnetsegaja pulk. Kolb oli varustatud püstjahutiga, mille kohal oli omakorda argooniga täidetud õhupall. Reaktsioonikolbi viidi magneesiumi laastud, mis olid eelnevalt aktiveeritud joodiga kuumutades klaaskolvis gaasipõleti leegis. Siis lisati sobiv kogus eetrit ja bromobenseeni. Reaktsioonisegule lisati ka mõni kristallike joodi, et teada saada millal reaktsioon käima läheb. Reaktsioon algab siis kui joodi värvus kaob. Reaktsiooni initsieerimiseks soojendati segu. Segu hoiti keemistemperatuuril aeg-ajalt jahutades veevannil, mis oli paigutatud reaktsioonikolvi alla.

Reaktsioonikolbi voolutati enne reaktsiooni umbes 15 minuti vältel argooniga.

Proove võeti reaktsioonisegust kaliibritud mahtpipetiga, mis oli ühendatud süstlaga. Proovi suurus 1ml.

Magneesiumorgaanilise ühendi hulk määrati atsidimeetriliselt ning halogeniidi hulk määrati argentomeetriliselt.

2.2.2 Metoodika eeter-tolueen segus

Eeter tolueen segus mõõdeti reaktsiooni kiirust eetri ja halogeniidi moolsuhetega 1 ja 2. Siin viidi reaktsioonid läbi kindlatel temperatuuridel. Temperatuuri fikseerimiseks kasutati termostaati. Termostaadi voolikud olid ühendatud termostateerimisnõuga, mis oli täidetud glütserooliga. Reaktsioonikolvina kasutati kahe kaelaga kolbi. Kolb oli varustatud magnetsegaja ja püstjahutiga, mille otsas oli argooniga täidetud õhupall. Reaktsioonikolbi voolutati enne eksperimendi läbiviimist 15 minuti jooksul argooniga. Kolbi viidi eelnevalt joodiga aktiveeritud magneesiumi laastud ja paar kristallikest joodi. Reaktsioonikolbi viidi sobiv kogus tolueeni ja eetrit ning lisati ka bromobenseen. Reaktsiooni käivitamiseks soojendati kõigepealt reaktsioonikolbi elektrilise kuumutiga ning kui reaktsioon oli käivitunud

(joodi värvus kadus) viidi kolb termostateerimisnõusse. Proovide võtmine ning nende analüüs teostati samamoodi nagu punktis 2.2.1.

2.3 Reaktsioonisegu analüüs

2.3.1 Gaasikromatograafiline analüüs

Gaasikromatograafiline analüüs teostati, et määrata etüüleetri jaotumist osaliselt solvateeritud Grignard'i reaktiivis. Jaotumist määrati sisestandardi meetodil. Sisestandardina kasutati n-heptaani.

Enne reaktsiooni läbiviimist lisati lähtesegule kindel hulk sisestandardit. Fikseeriti suhe $m_{\text{eeter}}/m_{\text{heptaan}}$. Valmistati magneesiumorgaaniline ühend toluenis. Reaktsioonisegust võeti proov (~ 2ml) mahtpipeti abil, mille külge oli ühendatud süstal. Saadud suspensioon lagundati ettevaatlikult küllastatud ammooniumkloriidi lahusega, orgaaniline kiht eraldati ja kuivatati veevaba MgSO_4 -ga. Lahuse puhul opereeriti täpselt samamoodi, kuid eelnevalt tsentrifuugiti proov ja eraldati sademe pealt lahuse kiht ning siis toimetati eelpool kirjeldatud viisil.

Mõõtmised teostati gaasikromatograafil „HP 5880A“. Kasutati täidiskoloni mõõtmega $2,5\text{m} \times 2\text{mm}$, vedelfaasiks OV - 1 3% kandjal CHROMATON N-SUPER fraktsiooniga 0.125-0.160 mm. Kandevegaasina kasutati lämmastikku. Detektorina oli kasutusel leekionisatsioon detektor.

Detektori temperatuur:	250 °C
Aurusti temperatuur:	230 °C
Kandevegaasi rõhk	0,9 atm.
Temperatuuri programm:	algtemp. 50 °C, aeg 2 minutit
	temp. tõusu kiirus 10 °/min
	lõpptemp. 150 °C
Retentsiooniajad:	Etüüleeter 1,46 min.
	Heptaan 3,90 min

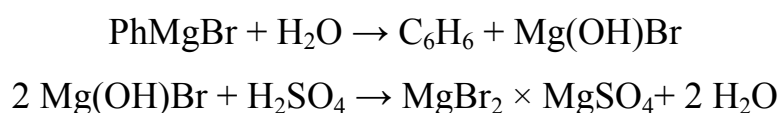
Kõigepealt valmistati standardseeriad, kus oli teada eetri ja heptaani hulk teada. Need seeriad kromatograferiti ja nende seeriade põhjal konstrueeriti kaliibrimisgraafik teljestikus $S_{\text{eeter}}/S_{\text{heptaan}}$ vs $f(m_{\text{eeter}}/m_{\text{heptaan}})$. Reaktsioonisegust võetud proovi kromatograferimisel saadi eetri ja heptaani piikide pindalad. Pindalad

arvutas kromatograafi külge ühendatud integraator. Kaliibrimisgraafikult saadi teada, kui palju oli reaktsiooni vältel lahuses eetri sisaldus muutunud.

2.3.2 Magneesiumorgaanilise ühendi kontsentratsiooni määramine atsidimeetriliselt

Magneesiumorgaanilise ühendi kontsentratsiooni määramiseks kasutati tagasitiitrimise meetodit. Reaktsioonisegust võetud 1 ml proov viidi tiitrimisnõusse. Grignard'i reaktiiv lagundati destilleeritud veega. Tiitrimisnõudena kasutati tavalisi keeduklaase. Tiitrimisnõusse lisati kindel hulk 0,1 N (normaalset) väävelhappe lahust.

Tiitrimisnõus toimuvad järgmised reaktsioonid:



Reageerimata jäänud hape tiitriti tagasi kindla kontsentratsiooniga naatriumhüdroksiidi lahusega fenoolftaleini juuresolekul.

Grignard'i reaktiivi kontsentratsiooni arvutamiseks kasutati järgmist valemit:

$$/RMg/ = \frac{N_h V_h - N_a V_a}{V}$$

/RMg/ - Grignard'i reaktiivi normaalsus

N_h - väävelhappe normaalsus

V_h - väävelhappe lahuse ruumala milliliitrites

N_a - kaaliumhüdroksiidi normaalsus

V_a - naatriumhüdroksiidi lahuse ruumala milliliitrites

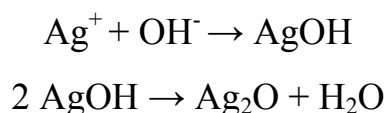
V - proovi ruumala milliliitrites

2.3.3 Halogeniidiooni määramine argentomeetriliselt

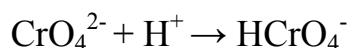
Halogeniidiooni määramiseks tuntakse mitut meetodit. Käesolevas töös kasutatakse Mohri meetodit, sest Volhardi meetodil (AgNO_3 tagasitiitrimine KSCN -ga või NH_4SCN -ga Fe^{3+} juuresolekul on raske määrata ekvivalentpunkti). Mohri meetod on parem ka seepärast, et reaktiivide kulu on viidud miinimumini, kuna atsüdimeetriline tiitrimine ning halogeniidi hulk määratakse samas segus.

Mohri meetodil halogeniidioon sadestatakse hõbenitraadiga väikese koguse kromaatiooni juuresolekul. Ekvivalentpunktis moodustub telliskivipunane Ag_2CrO_4 sade [22].

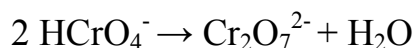
Mohri meetodit saab kasutada pH vahemikus 6,5 kuni 10. Kõrgetel pH väärtustel esineb hõbeoksiidi või hõbe hüdroksiidi sadenemise oht.



Happelises keskkonnas toimub kromaadi protoneerumine [23].



Saadud hüdrokromaatioon dimeriseerub ja moodustub dikromaat:



Selle tulemusel indikaatori tundlikkus langeb, aga kuna esimeses etapis atsüdimeetrilisel tiitrimisel toimus neutraliseerimisreaktsioon, siis pH on 7 ja sobib tiitrimiseks Mohri meetodil.

Meetodi eeliseks on otsese tiitrimise võimalus. See muudab aja ja reaktiivide kulu tunduvalt väiksemaks

3. TULEMUSED JA ARUTELU

Käesolevas töös uuriti fenüülmagneesiumbromiid moodustumise kineetikat toluuen-eeter segus ja puhtas etüületris. Toluuen-eeter segudes oli suhe $\text{Et}_2\text{O}/\text{PhBr}=1$ ja 2. Uuriti monosolvateeritud Grignard'i reaktiivi katalüütilist toimet bromobenseenile, butüülkloriidile ja klorobenseenile. Arvutati ka tekkereaktsiooni aktivatsiooniparameetrid. Katalüüsi uurimisel määrati ka reaktsioonisegu täpne koostis.

Antud töö raames võib välja tuua järgmised punktid:

I Reaktsiooni kiiruse sõltuvus halogeniidi algekonsentratsioonist

1. Bromobenseen etüületris
2. Bromobenseen eeter-toluuen segus

II Aktivatsiooniparameetrite arvutamine

III Monosolvateeritud Grignard'i reaktiivi katalüütilise toime uurimine

1. Reaktsiooni kiiruse sõltuvus katalüsaatori kontsentratsioonist
2. Reaktsioonisegu analüüs

3.1 Reaktsiooni kiiruse sõltuvus kontsentratsioonist

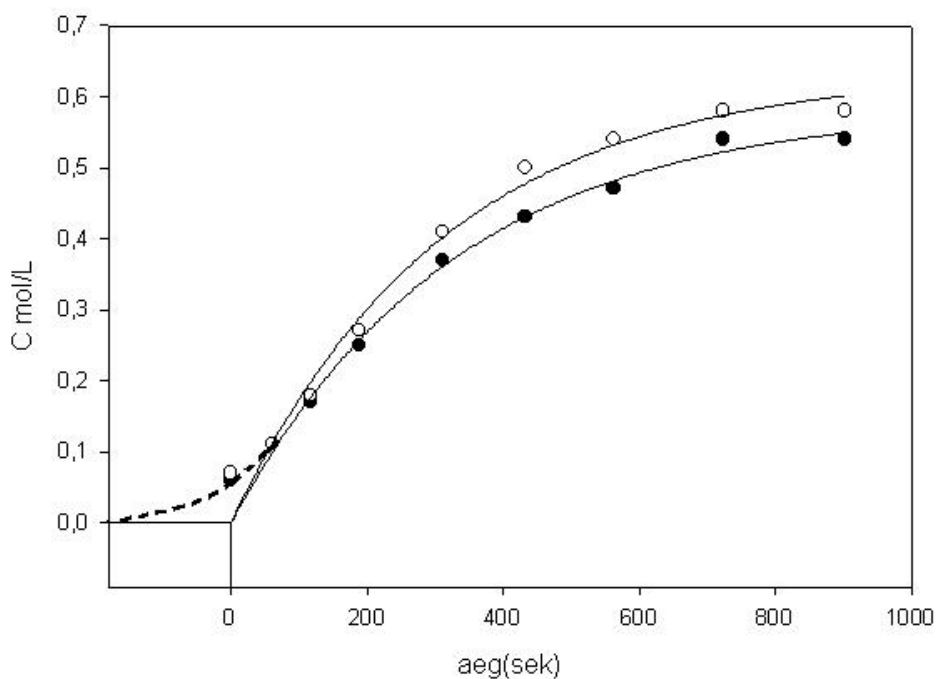
3.1.1 Bromobenseen etüüleetris

Etüüleetris tehti katsed sellepärast, et oleks võrdlusmoment etüüleeter-tolueen segudes saadud tulemustega. Kineetilised mõõtmised tehti punktis 2.2.1 kirjeldatud viisil. Tiitrimistulemustest koostati graafikud teljestikus kontsentratsioon vs aeg. Pärast induktsiooniperioodi mahalahutamist (induktsiooniperiood on näidatud joonisel 1 punktiirjoonega) töödeldi andmeid SigmaPlot 4.01 arvutiprogrammiga järgmise võrrandi järgi:

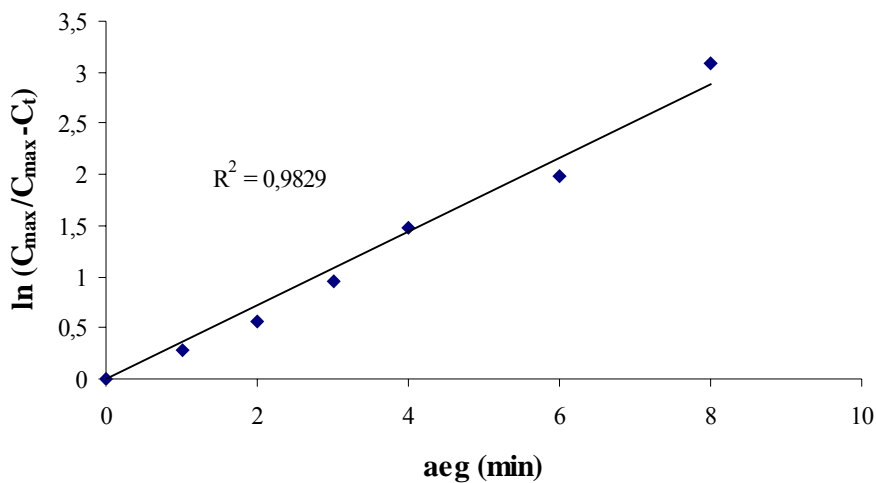
$$C=C_{\infty}(1-e^{-kt}),$$

kus k on esimest järku reaktsiooni kiiruskonstant.

Reaktsioon etüüleetris toimus esimest järku kineetika järgi. Joonisel 1 on toodud selle reaktsiooni kineetilised kõverad ja joonisel 2 selle reaktsiooni järgu kontrollimine.



Joonis 1. Fenülmagneesiumbromiidi moodustumine etüüleetris. Bromobenseeni algkontsentratsioonon 0,5 mol/dm³.



Joonis 2. Reaktsiooni järgu määramine.

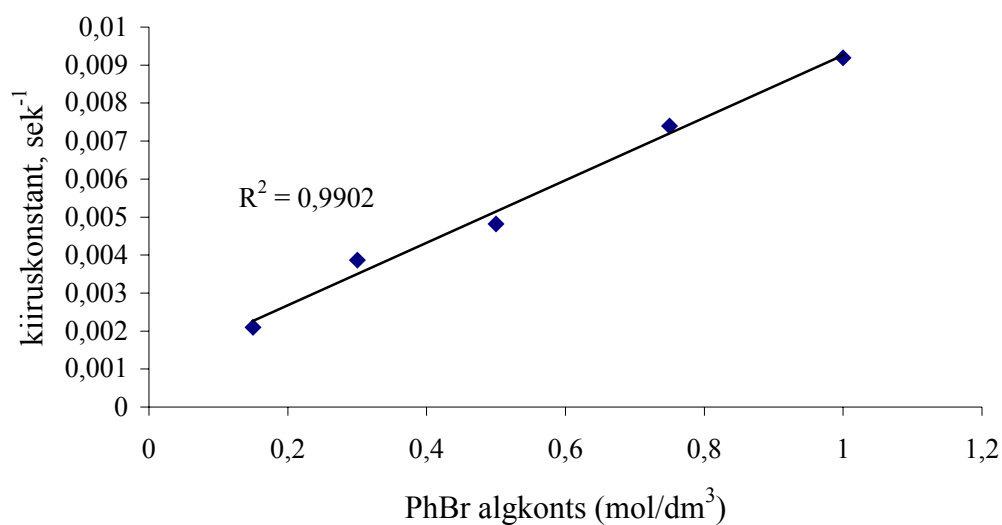
Reaktsiooni järk määrati kasutades graafilist meetodit. Esimest järku reaktsioonile vastab sirge koordinaatides $\ln C_t$ vs aeg, kus C_t vastab lähteaine kontsentratsioonile ajahetkel t . Antud töös jälgiti reaktsiooni toimumist produkti kontsentratsiooni kasvu mõõtes ning siis on esimest järku reaktsiooni tunnuseks sirge koordinaatides

$\ln(C_{\max}/C_{\max}-C_t)$ vs aeg. C_{\max} on produkti maksimaalne kontsentratsioon ja C_t Grignard'i kontsentratsioon ajahetkel t . Samamoodi määrati reaktsiooni järk ka eeter-toluuen süsteemide korral.

Joonisel 1 on kaks kõverat. Üks vastab aluselise magneesiumi juurdekasvule ja teine halogeniidiooni tekkele ajas. Nende kontsentratsioonide suhe reaktsiooni lõpus näitab Würtzi kõrvalproduktide tekke ulatust (vt. tabel 1). Tabelis 1 on toodud kiiruskonstantide sõltuvus halogeniidi algkontsentratsioonist.

Tabel 1. Fenüülmagneesiumbromiidi tekke kiiruskonstandid erinevatel bromobenseeni algkontsentratsioonidel (mol/dm³).

PhBr algkonts., M	Mg suhteline hulk.	$k \times 10^3$ (s ⁻¹)	[MgBr/PhMg]
0.15	2	2.10	1.01
0.30	2	3.87	1.11
0.50	2	4.74	1.07
		4.82	1.12
	3	5.69	1.09
	4	6.87	1.07
0.75	2	7.40	1.10
1.00	2	9.19	1.15



Joonis 3. Reaktsiooni kiiruskonstandi sõltuvus halogeniidi algkontsentratsioonist.

Nagu tabelist 1 ja jooniselt 3 on näha sõltub reaktsiooni kiiruskonstant märkimisväärselt halogeniidi algkontsentratsioonist ning arvatavasti ka magneesiumi pindalast.

$$v = kS_{Mg}[RX], [3].$$

Kuna reaktsioon on esimest järku halogeniidi suhtes, siis ei tohiks kiirus sõltuda algekonsentratsioonist. Samuti oleks pidanud reaktsiooni kiirus vähenema kineetilise eksperimendi käigus, sest magneesiumi pind peaks vähenema. Nendes eksperimentides seda asjaolu ei täheldatud. Magneesiumi suhtelise hulga kahekordistamine ei muutnud reaktsiooni kaks korda kiiremaks. Sellest võib järeldada, et reaktsiooni alguses kõigepealt initseeritakse magneesiumi pinnal kindel hulk aktiivseid tsentreid. Reaktsiooni jätkudes reaktiivne ala suureneb mitte uute tsentrite tekkimisega vaid nende olemasolevate tsentrite kasvu arvelt. Sellest tulenevalt reaktsiooni käigus magneesiumi aktiivne pind ei vähene nii palju, et see aeglustaks märkimisväärselt Grignard'i reaktiivi teket. Meie tulemused on kooskõlas vähemalt kahe uurimisgrupi tööde tulemustega ning nende poolt tehtud järeldustega [11,12,14].

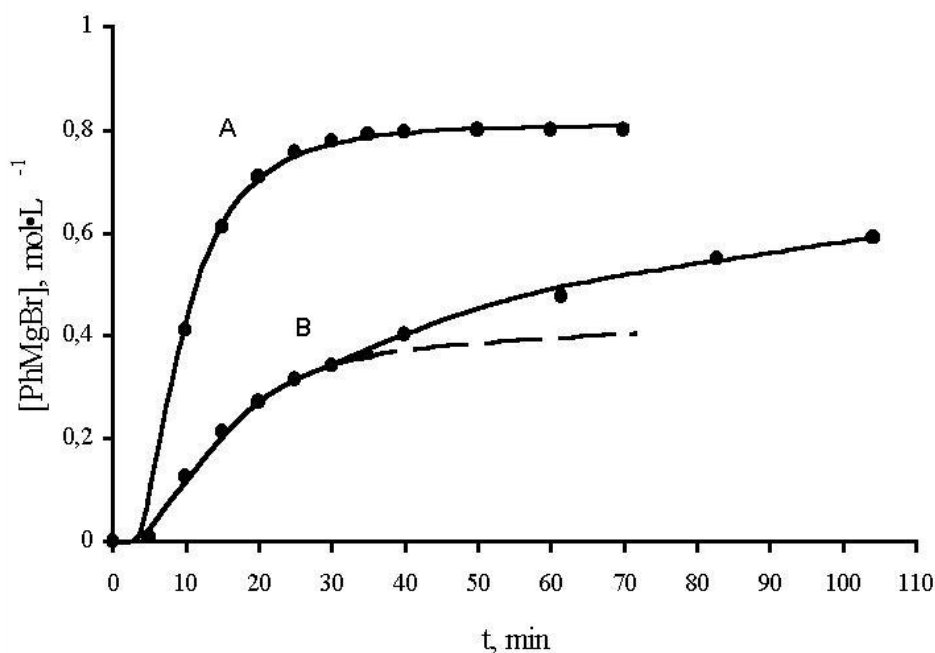
3.1.2 Bromobenseen etüüleeter-tolueen segus

Kuna madalamal temperatuuril on reaktsioon aeglane, siis tehti need katsed kõrgematel temperatuuridel (60-85 °C). Etüüleeter on väga lenduv solvent, sellepärast viidi läbi katsed määramaks võimalikke etüüleetri kadusid reaktsiooni käigus. Gaasikromatograafiline analüüs (vt. punkt 2.3.1) näitas, et praktiliselt eetri kadusid reaktsioonisegust ei olnud. Kaod olid mõne protsendi ulatuses, mis võisid olla pärit ka mõõtmisvigadest.

Etüüleetri ja bromobenseeni molaarne suhe katsetes oli 2:1 ja 1:1. Määrati kiiruskonstandi sõltuvus bromobenseeni algkontsentratsioonist ja kiiruskonstandi temperatuur sõltuvusest arvatati Arrheniuse võrrandi järgi reaktsiooni aktivatsiooni energia. Arvatati ka aktivatsiooni parameetrid ΔS^\ddagger ja ΔH^\ddagger , millede saamise täpne kirjeldus on toodud punktis 3.1.3.

Katsetes, kus suhe $\text{Et}_2\text{O}/\text{PhBr}=2$, toimus reaktsioon esimest järku kineetilise kõvera järgi (joonis 4, kõver A). Kui etüüleetri ja bromobenseeni suhtelised hulgad olid võrdsed toimus reaktsioon kahes etapis (joonis 4, kõver B). Esimene etapp on kiire, mis toimub niikaua kuni on ära reageerinud umbes pool algsest reaktsiooniseguse sisestatud bromobenseenist. Pärast seda reaktsioon aeglustub. Mõlemad reaktsiooni staadiumid toimuvad esimest järku kineetika järgi.

Sellest järeldub, et esimeses etapis tekib disolvateeritud Grignard'i reaktiiv, sellele viitab see, et kiire reaktsioon toimub kuni pool bromobenseeni on reageerinud. Seega kui molekul on solvateeritud kahe etüüleetri molekuliga, siis selleks ajahetkeks saab vaba eeter lahusest otsa. Disolvateeritud reagent on tolueenis hästi lahustuv ja lahus on homogeenne. Pärast esimest staadiumi reaktsioon aeglustub ja hakkab sadenema MgBr_2 . Teises etapis tekib arvatavasti monosolvateeritud fenüülmagneesiumbromiid.



Joonis 4. Fenüülmagneesiumbromiidi moodustumise kineetilised kõverad 70 °C juures. Bromobenseeni algkontsentratsioon on 1,0 mol/dm³. Kõver A vastab Et₂O/PhBr=2 ja kõver B vastab Et₂O/PhBr=1.

See monosolvateeritud fenüülmagneesiumbromiid suudab märkimisväärse hulga bromobenseeni üle viia Grignard'i reaktiiviks. Seda protsessi hakkab piirama selle reaktiivi lahustuvus, mis muudab reaktsiooni keskkonna paksuks. Samuti kaasneb sellega ka suur Würtzi produktide osakaal. Kui suhe PhBr/Et₂O=8, siis 70 tunni jooksul oli 73% bromobenseenist ära reageerinud, kuid reaktsiooni saagis oli 52,5%. Reaktsioon viidi läbi 65 °C juures.

Reaktsioonides, kus suhe Et₂O/PhBr=1, arvutati reaktsiooni kiiruskonstandid mõlema etapi jaoks. Tulemused on tabelis 2.

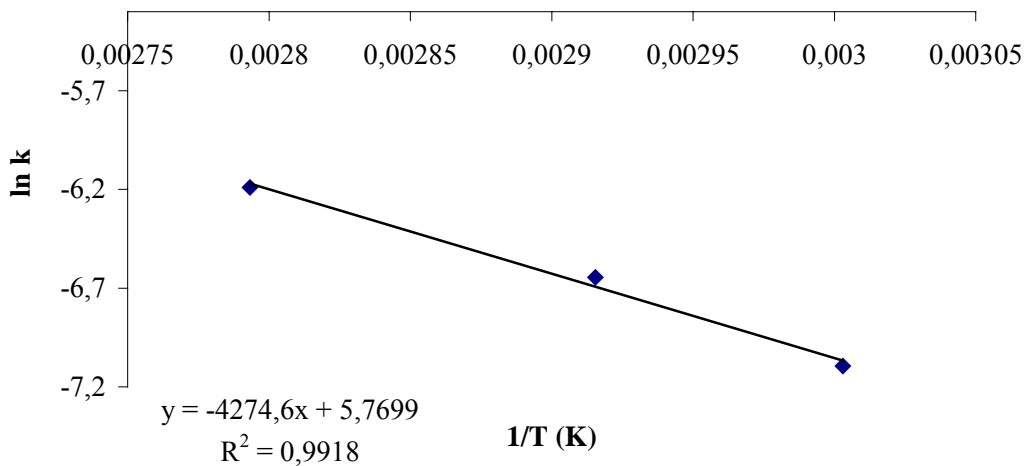
Tabel 2. Fenüülmagneesiumbromiidi moodustumise kiiruskonstandid, $k \times 10^3, s^{-1}$, toluenis.

Temp. °C	[PhBr] ₀	Mg, (ekv.).	Et ₂ O/PhBr=1		Et ₂ O/PhBr=2	
			esimene etapp	teine etapp		
60	1.0	2	0.83		1.72	
70	1.0	2	1.27	0.27	2.40	
			1.30	0.28		
			0.6	2	1.15	
				3.3	1.30	
	0.4	5	1.95	0.21		
					1.60	0.20
80	1.0	2			3.30	
85	1.0	2	2.07	0.40		
					2.03	0.37

Tabeli 2 tulemuste põhjal saab järeldada, et toluenis on reaktsioon märkimisväärselt aeglasem kui puhtas etüüleetris. Suhtega Et₂O/PhBr=2 on reaktsioon umbes kaks korda kiirem kui suhte Et₂O/PhBr=1 esimene etapp. Siin sõltub ka reaktsiooni kiirus märgatavalt halogeniidi algkontsentratsioonist ja magneesiumi suhtelisest hulgast sarnaselt eeter süsteemiga.

3.1.3 Aktivatsiooniparameetrite arvutamine

Aktivatsioonienergia arvutati Arrheniuse võrrandi järgi. Koostati graafik teljestikus $\ln k$ vs $1/T$ (joonis 5). Selle graafiku sirge tõus on E_a/R , kus E_a on aktivatsioonienergia ja R on universaalne gaasi konstant. Arvutustes on kiiruskonstandi ühikuks $[s^{-1}]$ ja temperatuur on kelvinites.



Joonis 5. Aktivatsioonienergia määramine

Aktivatsiooniparameetrid arvutati järgmisest võrrandist:

$$k = \frac{RT}{N_o h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E_{eksp} - RT}{RT}}$$

kus k on kiiruskonstant antud temperatuuril, R universaalne gaasikonstant ($8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), N_o Avogadro arv ($6,02 \cdot 10^{23}$), h Plancki konstant ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$).

$$E_{eksp} - RT = \Delta H^\ddagger$$

Aktivatsiooniparameetrid on erinevate eeter/halogeniid suhete korral enamvähem võrdsed.

$\text{Et}_2\text{O}/\text{PhBr}=1$,

$$\Delta H^\ddagger = 32.8 \pm 3.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta S^\ddagger = -218 \pm 10 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$\text{Et}_2\text{O}/\text{PhBr}=2$,

$$\Delta H^\ddagger = 29.0 \pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta S^\ddagger = -224 \pm 3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

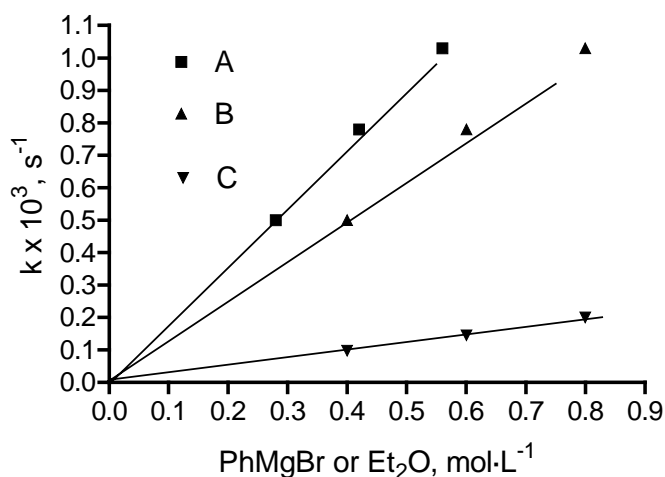
Siin torkab silma suur entroopia vähenemine. Seda võib põhjendada asjaoluga, et reaktsiooni limiteerivas staadiumis toimub arvatavasti osakeste solvatatsioon.

3.1.4 Monosolvateeritud Grignard'i reaktiivi katalüütilise toime uurimine

Monosolvateeritud fenüülmagneesiumbromiidi katalüütilise toime uurimiseks tehti valmis erineva kontsentratsiooniga katalüsaatorid ja nendega viidi läbi reaktsioonid lisatavate halogeniididega. Reaktsioonid viidi läbi 70 °C juures ja lisatavateks halogeniidideks olid PhBr, BuCl ja PhCl. Määrati ka katalüsaatori koostis ja etüüleetri jaotus suspensioonis ja lahuses. Lahuses etüüleetri määramiseks võeti reaktsioonisegust proov. See tsentrifuugiti, eraldati lahuse kiht ja lagundati küllastatud ammoniumkloriidi lahusega. Suspensioonis määramiseks võeti segust proov ja lagundati ilma tsentrifuugimata. Eetri jaotus määrati gaasikromatograafiliselt (vt. punkt. 2.3.1).

Katalüüsitud reaktsioonid toimusid esimest järku kineetika järgi. Reaktsioonisegus oli PhBr/Et₂O=2,5. Reaktsioonid toimusid 80-90% ulatuses.

Jooniselt 6 on näha, et reaktsiooni kiiruskonstandid korreleeruvad hästi katalüsaatori kontsentratsiooniga.



Joonis 6. Reaktsiooni kiiruskonstandi sõltuvus monosolvateeritud fenüülmagneesiumbromiidi (A) ja etüüleetri (B) molaarsest kontsentratsioonist, BuMgCl (C) tekke kiiruskonstantide sõltuvus katalüsaatori kontsentratsioonist.

Tabelis 3 on toodud ka vastavate kiiruskonstantide arvvaartused.

Tabel 3. Katalüüsivate reaktsioonide kiiruskonstantide sõltuvus monosolv. katalüsaatori kontsentratsioonist.

Kat. Konts.(mol/dm ³)	n-BuCl	PhBr
	RMg, k×10, s ⁻¹	RMg, k×10, s ⁻¹
0,4	0,098	0,47
0,6	0,14	0,77
0,8	0,2	1,10

Kuna toluen-eeter süsteemis on märkimisväärne osa Würtzi produktidel, siis on tegelik fenüülmagneesiumbromiidi kontsentratsioon 30-33% võrra väiksem. Nii, et tegelikult on joonisel 6 katalüsaatori kontsentratsioon väiksem kui tiitrimisel määratud monosolvateeritud fenüülmagneesiumbromiidil. Kiiruskonstandid sõltuvad lineaarselt katalüsaatori ja etüüleetri kontsentratsioonist. Järssem on tõus kiiruskonstant vs. PhMgBr. Arvatavasti põhjustab katalüüsi solvateeritud fenüülmagneesiumbromiid.

Antud katalüsaator omab katalüüsivat toimet ka n-BuCl ja magneesiumi vahelisele reaktsioonile. Sellele süsteemile on katalüsaatori mõju tunduvalt nõrgem kui bromobenseeni ja magneesiumi vahelisele reaktsioonile. Klorobenseeni ja magneesiumi reaktsioonile solvateeritud fenüülmagneesiumbromiid katalüütilist toimet ei oma. Prooviti läbi viia reaktsioon magneesiumi ja klorobenseeni vahel monosolvateeritud fenüülmagneesiumbromiidi juuresolekul. Reaktsioonisegu kuumutati 90 °C juures 4 tundi, kuid reaktsiooni ei täheldatud.

Järgmiseks määrati monosolvateeritud fenüülmagneesiumbromiidi koostis. Analüüsiti 0,4 ja 0,8M monosolvateeritud katalüsaatorit. Nende katalüsaatoritega tehti ka reaktsioon nii, et suhe PhBr/Et₂O=2 ning analüüsiti . Tulemused on toodud tabelis 4.

Tabel 4. Grignard'i reaktiivide koostis.

PhBr algknts.(M)	PhBr/Et ₂ O	PhMgBr × nMgBr ₂	
		n suspensioonis	n sademes
0,4	1	0,2	1
0,8	1	0,25	1,5
0,8	2	0,23	2
1,6	2	0,25	2

Tabelist on näha, et sademes on rohkem magneesiumbromiidi. Selle suhteline hulk sademes suureneb Grignard'i reaktiivi kontsentratsiooni kasvuga ning suhte PhBr/Et₂O suurenemisega. Sademe osakaal monosolvateeritud reagentis on palju väiksem kui osaliselt solvateeritud fenüülmagneesiumbromiidis. Etüüleetri jaotuse määramise tulemused on tabelis 5.

Tabel 5. Etüüleetri jaotumine suspensiooni ja lahuse vahel.

PhBr knts. (M)	PhBr/Et ₂ O	Eetri mass enne reaktsiooni, g.	Peale reaktsiooni	
			Susp.	Lahus
0,4	1	1,5	1,07	1,19
0,8	1	3,0	2,64	2,48
0,8	2	1,49	1,42	1,31
1,6	2	2,92	2,42	2,55

Eetri mass enne ja pärast reaktsiooni suspensioonis peaks ideaaljuhul võrdne olema. Kuna eeter on väga lenduv solvent, siis osa eetrit võis lagundamise käigus ära lenduda ja sealt viga tekkida. Mõningal määral võis eetrit lahustuda ka küllastatud amooniumkloriidi lahuses. Tulemustest on siiski näha, et suurem osa eetrit on lahuses oleva reagenti koosseisus. Vaba eetri esinemine selliste tugevate Lewise hapete korral on vähetõenäone. Kuna magneesiumbromiid on toluenis praktiliselt lahustumatu peab see olema lahuses komplekseerunud fenüülmagneesiumbromiidiga, mis seob suurema osa eetrist. Järelikult põhjustab katalüüsi ainult solvateeritud fenüülmagneesiumbromiid. Reaktsiooni käigus eeter arvatavasti vahetub lahuses oleva osaliselt solvateeritud fenüülmagneesiumbromiidi ja solvateerimata Grignard'i

reaktiivi vahel, mis on magneesiumi pinnal. Arvestades seda, et magneesiumorgaanilisi ühendeid võib saada ka ilma orgaaniliste aluste juuresolekuta, kui on tagatud kõrge temperatuur, intensiivne segamine jne, et saaks toimuda reaktsiooni produktide eemaldamine metalli pinnalt, siis orgaanilise aluse roll võiks seisneda metallorgaanilise ühendi solvateerimises ja lahustamises.

4. Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti fenüülmagneesiumbromiidi tekkimist etüüleeter-tolueen segudes. Võrdluseks tehti mõned katsed ka puhtas etüüleetris. Mõõdeti fenüülmagneesiumbromiidi tekkereaktsiooni kiirust erinevatel halogeniidi algkontsentratsioonidel ja erinevatel $\text{Et}_2\text{O}/\text{PhBr}$ suhetel. Arvutati reaktsiooni aktivatsiooniparameetrid ja uuriti monosolvateeritud Grignard'i reaktiivi katalüütilist toimet.

Fenüülmagneesiumbromiidi tekkimine nii puhtas etüüleetris kui ka eeter-tolueen segus sõltub halogeniidi algkontsentratsioonist ning arvatavasti ka magneesiumi pindalast. Reaktsioon etüüleetris on kiirem kui eeter-tolueen segus ja ka kõrvalproduktide osakaal on eeter süsteemis suurem. Eeter-tolueen segus, kus $\text{Et}_2\text{O}/\text{PhBr}=1$ toimub reaktsioon kahes etapis. Esimene etapp on palju kiirem kui teine. Esimene staadium kestab niikaua kuni on ära reageerinud pool halogeniidi algsest hulgast. Kuna Grignard'i reaktiiv on solvateeritud vähemalt 2 solvendi molekuliga, siis arvatavasti tekib esimeses etapis disolvateeritud reaktiiv. Teises aeglases etapis moodustub ilmselt stöhhiomeetriliselt monosolvateeritud reaktiiv. Kui reaktsioonisegus on suhe $\text{Et}_2\text{O}/\text{PhBr}=2$, siis toimub reaktsioon ühtlase kiirusega. Samuti on siin kiirus umbes kaks korda suurem kui süsteemi $\text{Et}_2\text{O}/\text{PhBr}=1$ esimene etapp. Aktivatsiooniparameetrid on mõlemal juhul statistiliselt samad.

Monosolvateeritud fenüülmagneesiumbromiid on võimeline muundama erinevaid halogeniide Grignard'i reaktiiviks s.t. omab katalüütilist toimet. Erinevate halogeniidide jaoks on katalüüsiv toime erineva tugevusega.

Summary

The formation of phenylmagnesium bromide in ethyl ether-toluene mixtures was investigated in present work. Some experiments were carried out in pure ethyl ether in order to provide a comparison with ether-toluene systems. The rate of the formation reaction was measured for different concentrations of the halide. Also the ratio $\text{Et}_2\text{O}/\text{PhBr}$ was varied. Activation parameters of the reaction were calculated. The catalytic action of the monosolvated Grignard reagent was also addressed.

The formation rate of phenylmagnesium bromide depends on the concentration of the halide and obviously the surface area of magnesium. In ethyl ether the reaction is much faster than in ethyl ether-toluene mixtures and coupling products of Wurtz reaction are also less important. If $\text{Et}_2\text{O}/\text{PhBr}=1$ then the reaction occurs in two steps. The first step is much faster than the second one. In the first stage of the reaction a disolvated reagent forms and further reaction leads to formation of a stoichiometrically monosolvated reagent. When ethyl ether was taken in a molar amount 2:1 relative to bromobenzene, the reaction rate remained the same up to the end of the reaction. Activation parameters were found to be the same for both cases.

Monosolvated phenylmagnesium bromide is able to convert different halides into the Grignard reagent. The catalytic power is different when different halides are used.

5. Kasutatud kirjandus

- [1] G. S. Silverman, P. E. Rakita, *Handbook of Grignard Reagents*, 1996
- [2] A. Tuulmets, *Tartu Ülikooli Toimetised*, (1993), 966.
- [3] J. F. Garst, F. Ungváry, in: H. G. Richey Jr. (Ed.), *Grignard Reagents: New Developments*, Chichester, Wiley, 2000.
- [4] J. F. Garst, M. P. Soriaga, *Coord. Chem. Rev.* (2004), 248, 623
- [5] E. C. Ashby, *Quart. Revs.*, (1967), 21, 259
- [6] B. J. Wakefield. *Organometal. Chem. Rev.*, (1966), 1, 31
- [3] W. N. Smith, *J. Organometal. Chem.* (1974), 64, 25
- [7] G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 1, Pergamon Press, New York, 1995
- [8] B. J. Wakefield, *Organomagnesium Methods in Organic Synthesis*, New York: Academic Press, 1995.
- [9] E. C. Ashby, R. Reed, *J. Org. Chem.*, (1966), 31, 985
- [10] M. S. Kharash, O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Non Metallic Substances*, Prentise Hall, New York, 1995
- [11] C. E. Teerlinck, W. J. Bowyer, *J. Org. Chem.*, (1996), 61
- [12] C. L. Hill, J. B. Vander Sande, and G. M Whitesides, *J. Org. Chem.*, 1980, 45.
- [13] H. R. Rogers, J. Deutch, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102
- [14] B. J. Beals, Z. I. Bello, K. P. Cuddihy, E. M. Healy, S. E. Koon-Church, J. M. Owens, C. E. Teerlinck, W.J. Bowyer, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 498
- [15] A. Tuulmets, M. Mikk, D. Panov, *J. Organomet. Chem.* (1996), 523, 133
- [16] A. Tuulmets, D. Panov, *J. Organomet. Chem.* (1999), 575, 182
- [17] A. Tuulmets, M. Hõrak, K. Sarv, E. Aaresild, *Organic Reactivity*, Tartu, (1985), 22, 332
- [18] A. Tuulmets, M. Hõrak, E. Pill, A. Riikoja, *Organic Reactivity*, Tartu, (1985), 22, 93
- [19] A. Tuulmets, M. Hõrak, E. Aaresild, K. Sarv, *Organic Reactivity*, Tartu, (1985), 22, 460
- [20] A. Tuulmets, M. Hõrak, E. Hansen, V. Palm, *Organic Reactivity*, Tartu, (1987), 24, 412

- [21] A. Tuulmets, M. Hõrak, A. Ong, M. Limberg, *Organic Reactivity*, Tartu, (1988), 25, 116
- [22] Д.Петерс, З.Хайес, Г.Гифте, *Химическое разделение и измельчение. Теория и практика аналитической химии*. Составитель. П.К.Аганесян, М: Химия 1978, стр.816
- [23] В.П.Васильев, *Аналитическая химия в двух частях. Гравиметрический и титриметрический методы анализа*. М., 1989, стр. 320
- [24] *Handbook of Chemistry and Physics*, 52-nd Edition, Chemical Rubber Co., Ohio 1971-1972

LISA

Tänuavaldus

Soovin avaldada siirast tänu TÜ orgaanilise keemia instituudi teadur Dmitri Panovile, kes oli alati valmis abistama kõikide keemiaga seotud probleemide lahendamisel. Tema kogemused ja oskused aitasid palju kaasa käesoleva magistritöö valmimisele.