

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Keemia instituut

Helmi Ulrika Kirm

**MÕNEDE KATALÜSAATORITE JA NEILE LÄHEDASTE
AINETE HAPPELISUSE UURIMINE ATSETONITRIILIS**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Keemia

Juhendajad: Ivo Leito
Professor
Märt Lõkov
M.Sc.

Tartu 2017

Sisukord

1. Sissejuhatus	4
2. Kirjanduslik ülevaade.....	5
2.1 Happe-aluse tasakaalud lahustes	5
2.2 Solvendi roll happe-aluse tasakaaludes.....	6
2.3 Happeliste ja aluseliste omaduste määramine lahustes	7
2.4 Erinevad keskkonnad happelis-aluseliste omaduste määramiseks.....	8
2.5 Katalüüs.....	9
3. Eksperimentaalne osa.....	12
3.1 Aparatuur.....	12
3.2 Kasutatud kemikaalid	13
3.3 Happe-aluse tasakaalude uurimine spektrofotomeetrilisel meetodil.....	15
3.4 Andmetöötlus	17
4. Tulemused ja arutelu	21
4.1 Happelised katalüsaatorid	21
4.2 Happelised referentsained	25
5. Kokkuvõte ja töö edasiarendamise võimalused	28
6. Summary and future directions	29
7. Kasutatud kirjandus.....	30
8. Lisad	32

Kasutatud lühendid

z	laeng
K_a	dissotsiatsioonikonstant
pK_a	dissotsiatsioonikonstandi negatiivne kümnendlogaritm $-\log(K_a)$
a	aktiivsus
f	aktiivsuskoeffitsient
K_{auto}	autoprotolüüsikonstant
ϵ_r	keskkonna dielektriline läbitavus
NMR	tuumamagnetresonants spektroskoopia
HPLC	kõrgefektiivne vedelikkromatograafia
UV	ultraviolettkiirgus
Vis	nähtav valgus
PTFE	polütetrafluoroetüleen
A^λ	neelduvus lainepikkusel λ

1. Sissejuhatus

Ainete happelis-aluselised omadused mõjutavad suuresti ainete reaktsioonivõimet ning reaktsioonide kulgemist. Vesikeskkonnas on happe-aluse tasakaalud vägagi põhjalikult uuritud ning üldised seaduspärasused hästi teada. Sageli pole aga võimalik ainete happelis-aluselisi omadusi uurida veekeskkonnas, tingituna ainete ebapiisavast lahustuvusest, spetsiifilisest huvist mõne mittevesikeskkonna vastu või happelis-aluseliste omaduste liigsest tugevusest.

Mittevesikeskkonnas avalduvad happe-aluse tasakaalud tihtipeale väga erinevalt võrreldes vesikeskkonnaga. Tuleb arvestada, et enamik mittevesikeskkondi ei ole segavate mõjutajate tõttu, nagu homokonjugatsioon, happe-aluseliste omaduste mõõtmise seisukohalt ideaalsed. Kuid mittevesikeskkonnas mõõtmine annab võimaluse uurida aineid, mille happelis-aluselised omadused avaldavad ainult mittevesikeskkonnas või aineid, millega teatud protsessid vesikeskkonnas toimivad väga erinevalt mittevesikeskkonnast.

Käesolevas töös uuritakse rühma happeliste katalüsaatorite ning referentshapete omadusi atsetonitriili keskkonnas. Happelisi katalüsaatoreid uuritakse, et leida seoseid nende struktuuri, happelisuse ja selektiivsuse vahel. Referentshappeid uuritakse, et täiendada olemasolevat pK_a skaalat atsetonitriili keskkonnas.

2. Kirjanduslik ülevaade

2.1 Happe-aluse tasakaalud lahustes

Brønsted-Lowry teooria vaatab happeid kui prootoni doonoreid ning aluseid kui prootoni aktseptoreid. Happe HA ja aluse B reageerimisel toimub prootoni ülekande happelt alusele:[1,2]



Happe ionisatsiooni tasakaal lahustis SH väljendub kujul:



Võrrandis (2) on tegemist neutraalse happega HA ja selle konjugeeritud anioonse alusega A^- , kui $z = -1$. Olukorras, kus $z = 0$, on tegemist neutraalse alusega A ning selle konjugeeritud katioonse happega HA^+ . SH_2^+ tähistab protoneeritud lahusti molekuli. Selle kontsentratsioon määrab ära keskkonna happelisuse. Happe dissotsieerumise tasakaal (1) on kvantitatiivselt kirjeldatav happelise dissotsiatsioonikonstandiga K_a :

$$K_a = \frac{a(\text{SH}_2^+) \times a(\text{A}^z)}{a(\text{HA}^{z+1})} \quad (3)$$

Dissotsiatsioonikonstandid võivad erineda mitme suurusjärgu ulatuses, mistõttu tihti peale kasutatakse nende negatiivseid kümnendlogaritme, $\text{p}K_a$ väärtusi:

$$\text{p}K_a = -\log(K_a) \quad (4)$$

Kuna $a(\text{SH}^+)$ leidmine mittevahetahustes on raskendatud, siis sageli kasutatakse suhtelisi mõõtemetodeid, st uuritakse kahe happe ja nende konjugeeritud aluste tasakaalu:



Nende kahe happe suhtelist happelisust on defineeritud kui:

$$\Delta \text{p}K_a = \text{p}K_a(\text{HA}_2^{z+1}) - \text{p}K_a(\text{HA}_1^{z+1}) = \log \frac{a(\text{HA}_2^{z+1})a(\text{A}_1^z)}{a(\text{HA}_1^{z+1})a(\text{A}_2^z)} \quad (6)$$

Võrrand (6) võimaldab väljendada ja määrata hapete tugevust sellisel moel, et puudub tarvidus mõõta solvateeritud vesinikiooni aktiivsust $a(\text{SH}^+)$. Enamikul juhtudel võib eeldada, et aktiivsuskoeffitsientide suhe $f(\text{HA}^{z+1})/f(\text{A}^z)$ on mõlema happe puhul sama, kui nende laengutüüp on sama. Sellise asenduse tegemisel on võimalik aktiivsused võrrandis (6) asendada tasakaaluliste kontsentratsioonidega.[3]

Lisaks happe-aluse tasakaaludele võivad toimuda ka assotsiatsiooniprotsessid, nagu näiteks ioon-paaride moodustumine ja homokonjugatsioon. Ioon-paaride moodustumine mõjutab mõõtmisi madala dielektrilise läbitavusega lahustites, kus avaldab mõju isegi kontsentratsioonidel 10^{-5} M. Homokonjugatsioon on tugevate vesiniksidemete moodustumine happe ja selle halvasti solvateerunud aniooni vahel. Atsetonitriilis on homokonjugatsioon oluline karboksüülhapete ja fenoolide korral.[4]

Käesolevas töös kasutatava lahusti atsetonitriili dielektriline läbitavus on kõrge ning kasutatavate lahuste kontsentratsioonid on madalad. Seetõttu on võimalik vältida ioon-paaride moodustumist.[4] Kuid uuritavatel ainetel, mille happeliseks tsentriks on karboksüülrühm, on oodata homokonjugatsiooni esinemist.[3]

2.2 Solvendi roll happe-aluse tasakaaludes

Kuna erinevatel lahustitel on erinev polaarsus, samuti erineval määral avaldunud aluselised ja happelised omadused, avaldab lahusti väga suurt mõju happe tugevusele. Selleks, et hapete ja aluste vahelistel reaktsioonidel saaksid tekkida vabad ioonid, peab lahusti olema võimeline vähendama ioonpaaride vahelisi elektrostaatilisi jõude. Seda lahusti omadust iseloomustab dielektriline läbitavus ϵ_r . Lahusti aluselisi ja happelisi omadusi koos kirjeldab kvantitatiivselt autoprotolüüsi konstant K_{auto} .

Lahusti autoprotolüüs on kirjeldatav tasakaaluga:



kus lahusti SH dissotsieerub vastavalt valemile (7) lüüonium- ja lüüat-iooniks. Lahusti kontsentratsioon on suures liias ning püsib peaaegu konstantsena, mistõttu autoprotolüüsi konstant väljendub:

$$K_{\text{auto}} = [\text{SH}_2^+] \times [\text{S}^-] \quad (8)$$

Mida väiksem on autoprotolüüsi konstant, seda laiem on lahustis kasulik pH ala. Lahusteid on võimalik jaotada nende dissotsieerumise põhjal amfiprotsoonseteks ja aprotoonseteks. Amfiprotsoonsete lahustid nagu vesi omavad nii happelisi kui ka aluselisi omadusi ning dissotsieeruvad hästi. Aprotoonsete küll dissotsieeruvad, kuid väga vähesel määral. Aprotoonsete lahustid on lahustid, mille pK_{auto} väärtus on suurem kui 20.

Keskkonna dielektriline läbitavus ϵ_r näitab, kui mitu korda väheneb kahe laengu vastasmõju keskkonnas võrreldes vaakumiga ja seeläbi kirjeldab lahusti polaarsust. Lahusteid liigitatakse dielektrilise läbitavuse väärtuse põhjal tinglikult kõrge ($\epsilon_r \geq 30$), keskmise ($10 < \epsilon_r < 30$) ja madala polaarsusega ($\epsilon_r \leq 10$) lahustiteks.[5]

2.3 Happeliste ja aluseliste omaduste määramine lahustes

Happelisuse määramiseks on välja töötatud rohkelt eri meetodeid. Üldises plaanis saab meetodeid jagada kaheks: suhtelisteks ja absoluutseteks. Suhteliste meetodite korral mõõdetakse happelisus mõne referentsaine suhtes, samas kui absoluutsed meetodid referentsaineid ei vaja ning annavad vahetult absoluutse väärtuse.

2.3.1 Spektrofotomeetria

Spektrofotomeetriliselt on võimalik ainete happelisust määrata tiitrimise teel. Spektrofotomeetrilist tiitrimist on võimalik läbi viia madalatel kontsentratsioonidel, mistõttu ei ole vaja suuri ainekoguseid.[6]

Spektrofotomeetrilisel tiitrimisel on oluline, et dissotsieerunud ja mittedissotsieerunud vormid erineksid üksteisest molaarse neelduvuse poolest. Siis on võimalik määrata neelduvuse muutuse järgi lõpp-punkt.[7] Käesolevas töös kasutatakse varasemalt välja töötatud meetodikat, milles mõõdetakse kahe happe segu, et määrata kahe happe pK_a väärtuste erinevus ning vältimaks vesinikioonide aktiivsuste määramist mittevesikeskkonnas.[3] Meetod on väikese määramatusega ning eelnevates töödes on loodud ulatuslikud pK_a skaalad erinevates lahustites (tetrahüdrofuraan, dimetüülsulfoksiid ja atsetonitriil), mille põhjal on võimalik valida referentshappeid ning määrata uuritava aine pK_a väärtus.[3,8–10]

2.3.2 Potentsiomeetria

Potentsiomeetriline tiitrimine on potentsiaali muutuse määramine titrandi ruumala suhtes. Kuna potentsiomeetriline meetod põhineb potentsiaali muutusel, siis on see hästi rakendatav häguste ja värviliste lahuste korral. Lisaks on see potentsiaali muutus sõltuvuses titrandi ruumalaga, mistõttu pole vaja määrata absoluutset raku potentsiaali ning mõõtmiste täpsuses on oluline täpne titrandi kontsentratsioon. Samas aga ei anna potentsiomeetriline tiitrimine oluliselt infot lahuses toimuvate protsesside kohta ja mittevesilahustes on potentsiomeetria kasutamine raskendatud.[6]

2.3.3 Muud meetodid

Tuumamagnetresonants spektroskoopia (NMR) põhineb keemilise nihke muutuse sõltuvusest keskkonna happelisusest. pK_a väärtuse määramiseks pole tarvis terviklikku

tiitrimist läbi viia, vaid lisatakse eri proovidele teatud kogused titranti, millest arvutatakse pH väärtus.[7]

Kõrgefektiivses vedelikkromatograafias (HPLC) on võimalik muuta ainete retentsiooniaegsid muutes eluendi happelisust, kusjuures muutused on kõige suuremad kui keskkonna pH läheneb pK_a väärtusele. Nende muutuste kaudu on võimalik pK_a väärtust hinnata [11], kuid võivad tekkida tulemuste lahknemised erinevate statsionaarsete faaside vahel.[12]

Kapillaarelektroforeetiline meetod põhineb ühendi elektroforeetilise liikuvuse sõltuvusel keskkonna happelisusest. Meetod võimaldab töötada väikeste proovi kogustega ning segudega.[7] Meetodit on võimalik kasutada nii absoluutse kui ka suhtelise pK_a väärtuse määramiseks.[13]

2.4 Erinevad keskkonnad happelis-aluseliste omaduste määramiseks

Happelis-aluselised omadused sõltuvad palju keskkonnast, milles aine lahustatud on. Seetõttu on see alajaotus mõeldud eri lahustite omaduste tutvustamiseks ning seletamaks aspekte, mille põhjal otsustati lahusti valik.

Vesi on polaarne protoonne solvent. Veel on kõrge dielektriline läbitavus ($\epsilon_r=78.36$), mistõttu lahustuvad paljud polaarsed ained vees, kuid probleeme tekib mittepolaarsete ainete lahustuvusega.[5] Kuna vesilahuste jaoks on olemas usaldusväärne ja laialt kasutatav pH skaala, siis on vesinikioonide aktiivsust üsna lihtne reprodutseeritavalt ning usaldusväärselt määrata.[14] Veel on kõrge autoprotolüüsi konstant ($pK_{\text{auto}}=14.00$), mis piirab eksperimentaalselt mõõdetava pK_a väärtuste ala vesilahuses pK_a väärtustest 1 kuni 13. Sellepärast on tugevamate hapete ja aluste mõõtmine raskendatud.[8]

Atsetonitriil on madala aluselisuse ja madala polaarsusega aprotoonne solvent. Selle kõrge dielektriline läbitavus ($\epsilon_r=35.94$ [15]) aitab piirata ioon-paaride moodustumist.[11] Atsetonitriili autoprotolüüsi konstant on madal ($pK_{\text{auto}} \geq 33.3$), mis viitab headele diferentseerivatele omadustele.[5] Atsetonitriil sobib hästi tugevamate hapete uurimiseks oma madala aluselisuse tõttu. Eriti hästi sobib atsetonitriil spektrofotomeetriliseks määramiseks, kuna neelab UV-Vis piirkonnas alles alla 190 nm.[3] Atsetonitriil on keemiliselt inertne ja kättesaadav kõrge puhtusega.

Dimetüülsulfoksiid (DMSO) on kõrge aluselisusega polaarne aprotoonne solvent. Madala autoprotolüüsi konstantidega solventidest on DMSO autoprotolüüsi konstant kõige

usaldusväärsemalt määratud ($pK_{\text{auto}} = 35.1$).[11] DMSO on sarnaselt atsetonitrilile hästi diferentseeriv lahusti ($\epsilon_r = 46.71$ [15]).[5] DMSO on hea vesiniksideme aktseptor ning solvateerib katioone hästi. Seetõttu on tugevate hapete pK_a väärtused vees ja DMSO keskkonnas lähedased. Kuid mida nõrgemaks uuritav hape läheb, seda suurem on DMSO ja vee pK_a väärtuste erinevus. Lisaks ei toimu selles lahustisioon-paardumist, mis teeb selle võrdlemist vee pK_a skaalaga lihtsamaks.[16] DMSO sobib oma märkimisväärse aluselisuse tõttu eeskätt nõrgemate hapete uurimiseks. DMSO oluliseks puuduseks atsetonitriliga võrreldes on see, et spektrofotomeetrilisi mõõtmisi on võimalik läbi viia vaid pikematel (alates umbes 270 nm) lainepikkustel.

Tetrahüdrofuraan (THF) on madala aluselisuse ja polaarsusega ($\epsilon_r = 7.47$ [15]) aprotoonne solvent. Tetrahüdrofuraani madal polaarsus põhjustab kõrged ioon-paari moodustumise konstandid, mistõttu on võimatu tetrahüdrofuraanis vabade ionide tasakaale vahetult uurida. Kvantitatiivseid skaalasid hapete ja aluste omaduste määramiseks saab küll luua, kuid need põhinevad ioonpaaridel. Võrreldes eelnevalt kirjeldatud lahustitega on THF nõrga anioone solvateeriva võimega ja madala dielektrilise läbitavusega, mistõttu selles lahustis on assotsiatsiooniprotsesside osakaal suurem kui teistes aprotoonsetes lahustites.[11]

Eeltoodud võrdlusele tuginedes kasutatakse käesolevas töös lahustina atsetonitriili.

2.5 Katalüüs

Oluline osa käesolevas töös uuritavaid happeid on välja töötatud kui katalüsaatorid. Katalüsaatorid on ühendid, mis kiirendavad reaktsiooni kulgu reaktsiooni aktivatsioonienergiat alandades.[17,18] Nad osalevad aktiivselt reaktsioonis, näiteks orienteerides reageerivaid aineid, kandes ioone (nt. H^+) üle vms, kuid ise nad reaktsiooni jooksul ei kulu. Kuna katalüsaator ise reaktsioonis reagentina ei osale, on tegemist ainult reaktsiooni kineetikat mõjutava ühendiga. Katalüüs võib toimuda kahe põhimõtteliselt erineva mooduse kaudu: muutes reaktsioonimehhanismi (tekib uus reaktsioonimehhanism, mille aktivatsioonienergia on madalam) või stabiliseerides aktiveeritud olekut (mehhanism jääb samaks, kuid aktiveeritud oleku stabiliseerimine alandab aktivatsioonienergiat).[17]

Katalüüsi on võimalik liigitada kahte gruppi katalüsaatori faasi järgi. Heterogeensel katalüüsil katalüsaator ei lahustu ning katalüüs toimub faaside vahelisel piirpinnal. Homogeensel katalüüsil lahustub katalüsaator reaktsioonikeskkonnas ning seega on võimalik seda uurida spektrofotomeetriliselt ja kromatograafiliselt, tehes kindlaks nii reaktsiooni mehhanismi kui

ka vaheühendi(d). Homogeense katalüüsi tüüpiliseks näiteks on homogeenne Brønstedi happe-aluse katalüüs.[17,19]

2.5.1 Brønstedi happe-aluse katalüüs

Brønstedi happe-aluse katalüüs liigitub kaheks: üldiseks (*general acid-base catalysis*) ja spetsiifiliseks katalüüsiks(*specific acid-base catalysis*).[17]

Üldises katalüüsis määrab reaktsiooni kiiruse prootoni ülekanne. Kui prootoni ülekannet mõjutab ükskõik millise happe lisamine, on tegemist üldise happelise katalüüsiga. Kui prootoni ülekannet mõjutab ükskõik millise aluse lisamine, on tegemist üldise aluselise katalüüsiga.

Spetsiifilises katalüüsis mõjutab ainult protoneeritud või deprotoneeritud lahusti reaktsiooni kiirust, käitudes vastavalt happe või alusena. Teised lahusesse lisatavad happed ja alused reaktsiooni kiirust ei mõjuta. Kui lahusti on protoneeritud vormis, siis on tegemist happelise katalüüsiga. Kui lahusti on konjugeeritud aluse vormis, on tegemist aluselise katalüüsiga. Kui happeline katalüsaator osaleb reagendi kahe vormi tasakaalu püstitumisel ning kiirust määravas reaktsioonietapis ei osale, siis sõltub reaktsiooni kiirus ainult spetsiifilise happe kontsentratsioonist.[17] Substraadi aktivatsioon toimub üldises happelises katalüüsis vesiniksideme moodustumise kaudu, spetsiifilises katalüüsis protoneerimise kaudu.[20]

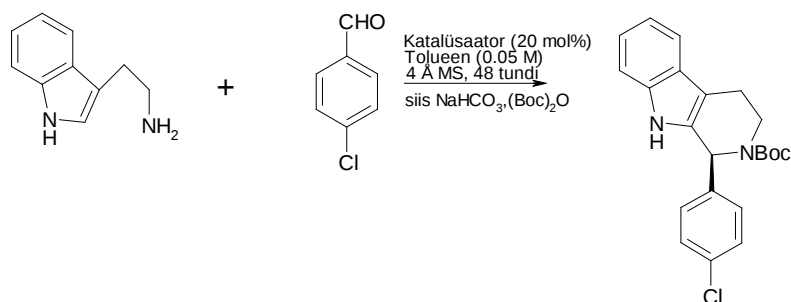
2.5.2 Enantioselektiivne Brønstedi happe katalüüs

Enantioselektiivsete reaktsioonide läbiviimiseks uuritakse üha rohkem kiraalseid Brønstedi happelisi katalüsaatoreid.[20–26] Ühed enim uuritud on binaftoolist sünteesitud katalüsaatorid, kuna binaftooli mõlemad enantiomeerid on kättesaadavad. Neid on võimalik mõjutada erinevate struktuursete modifikatsioonide ning asendajate kaudu ja saada väga erinevaid katalüsaatoreid.[21,22] Binaftooli-põhiseid ning lisaks muid Brønstedi happelisi katalüsaatoreid uuritakse põhjalikult, kuna need võimaldavad enantioselektiivseid reaktsioone läbi viia organokatalüütiliselt - ilma metalli sisaldavate katalüsaatoriteta.[22]

Selliseid katalüsaatoreid kasutatakse paljude enantioselektiivsete reaktsioonide korral. Kuna paljud Brønstedi happelised katalüsaatorid on stabiilsed vee ja hapniku suhtes, on potentsiaalselt taastuvad ja taaskasutatavad ning, erinevalt Lewise hapetest, ei ole tarvis neid vahetult pärast genereerimist reaktsioonile lisada, on huvi nende vastu suur.[25] Käesolevas töös uuritakse üht uudsete Brønstedi happeliste katalüsaatorite seeriat.

Käesolevas töös uuritud ained 1-3 on leidnud kasutust näiteks Pictet-Spengleri reaktsiooni katalüüsimisel.[26] Seda reaktsiooni kasutatakse mitmesuguste heterotsükliliste ühendite saamiseks β -etüülamiinide ja aldehyüdide kondensatsioonil happelise katalüsaatori abil.[27] Joonisel 1 on toodud Pictet-Spengleri reaktsioon, milles aineid 1-3 kasutati.[26]

Joonis 1. Pictet-Spengleri reaktsioon.



Selle reaktsiooni saaduste analüüsimisel määrati reaktsiooni saagis kromatograafiliselt puhastatud saaduste kohta ning enantiomeerne liig määrati HPLC meetodil. Reaktsiooni saagised olid ainetel 1-3 vastavalt 10%, 33% ja 37%. Enantiomeersed liiad olid vastavalt 20%, 92% ja 94%.[26]

3. Eksperimentaalne osa

3.1 Aparatuur

3.1.1 Kuivkapp

Töö eksperimentaalne osa viidi läbi MBrauni UNIlab tüüpi kuivkapis, et vältida õhus leiduva niiskuse ja hapniku mõju uuritud ainete omadustele. Tegemist on 3 mm paksusest roostevabast terasest kapiga, millel on 10 mm paksune mineraalklaasist aken. Aknas asuvate avauste külge on õhutihedalt kinnitatud kappi ulatuvad butüülkautšukist tehtud kindad, millega kuivkapis toimetada. Kapi ruumala on 0.8 m^3 .

Kapi töögaasiks on 99.999% puhtusega argoon, et hoida kapis inertset vee- ja hapnikuvaba keskkonda. Vältimaks kapisisese keskkonna järkjärgulist saastumist, ringleb argoon pidevalt läbi puhastite, milleks on aktiivsõega filter, molekulaarsõelad ja aktiveeritud vask, mis vastavalt seovad lenduvaid orgaanilisi ühendeid, veeauru ja hapnikku.

Töövahendite kappi viimiseks on kapil kaks lüüsi. Lüüside abil on võimalik sisse viia töövahendeid, kusjuures üks lüüs on väiksem, et vältida liigset töögaasi kulu katse jooksul. Töövahendite viimisel kuivkappi vakumeeriti lüüsi kolm korda ning täideti kuivkapi töögaasiga. Pikemat aega õhu käes olnud ainete puhul keerati viaalil kork poollahti (tagamaks vakumeerimise käigus õhu eemaldumist viaalist) ning vakumeeriti 5 korda.

Kuivkapi töötingimusi on võimalik sättida ning jälgida kontrollpaneeli abiga. Seal saab määrata kapile sobiva ülemise ja alumise lubatud rõhu piiri (vastavalt *upper* ja *lower setpoint*), millega luua sobiv keskkond käesolevaks tööks. Katsete teostamise ajal olid ülemine piir 2.0 millibaari ja alumine piir -2.5 millibaari. Eksperimendi välisel ajal on ülemine piir 6.0 millibaari ja alumine 0.3 millibaari. Hapniku ja niiskuse sisalduse jälgimiseks on kuivkapiga ühendatud hapniku mõõtja Oxygen Probe MB-OX-SE-1 ja niiskuse mõõtja Moisture Probe MB-MO-SE-1. Töö käigus oli nii hapniku kui ka niiskuse sisaldus tavaliselt mõne ppm ringis ja alati alla 125 ppm.

3.1.2 UV-Vis spektromeeter

Uuritavate ainete spektrite registreerimiseks kasutati kahekiirelist UV-Vis spektrofotomeetrit Perkin-Elmer Lambda 40. Spektrofotomeetri pilulaius oli 2 nm, spektri skaneerimiskiirus 240 nm/min. Spektrid registreeriti silumisteguriga 4.

Spektrite registreerimiseks oli kuivkappi paigaldatud väline küvetikamber, mis oli ühendatud spektrofotomeetriga kvartskiust optiliste kaablite abil, mis olid viidud kuivkappi läbi

õhukindlate portide. Spektrofotomeetri tööd juhiti arvutis sama tootja programmiga UVWinLab 6.0.3. Andmetöötluseks viidi andmed üle programmi MS Excel.

3.1.3 Muud töövahendid

Mõõteküvetina oli kasutusel 1 cm optilise teepikkusega kvartsküvett. Küvett oli pealt suletav plastkorgiga, millel oli avaus PTFE-kattega septumi jaoks. Küvetis sees paiknes PTFE-kattega magnetsegaja, et võimaldada lahuse segamist.

Töölahused valmistati 4 ml viaalidesse. Kasutatud viaalid on plastkorkidega suletavad ning korgis on avaus septumi jaoks, mille materjal oli analoogne küveti septumi omaga. Solvendi lisamiseks töölahustele või küvetti kasutati 2.5 ml Hamilton *Gastight* süstalt. Uuritavate ainete ja referentshapete lahused viidi küvetti 0.1 ml Hamilton *Gastight* süstaldega. Titranti lisati küvetti sama tootja 0.1 ml süstaldega, mille külge sai kinnitada automaatdosaatori, et lisada titranti 2 mikrolitriste sammude kaupa.

Töölahuse valmistamisel viidi ained viaalidesse spaatlite või Pasteur'i pipettidega, mida oli enne töö alustamist vähemalt 7 tundi kuumutatud, et vältida pipettidele adsorbeerunud niiskuse sattumist kuivkappi. Aineid ja solvendi koguseid kaaluti Sartorius CP2225D analüütilise kaaluga, mille lahutusvõime on 0.00001 g.

3.2 Kasutatud kemikaalid

3.2.1 Atsetonitriil

Töös on kasutatud firma Romil toodetud UV piirkonnas töötamiseks mõeldud atsetonitriili (*far UV/gradient quality*). Tootja andmeil on vee sisaldus atsetonitriilis alla 0.005 %. Lisaks sellele lisati lahustile vähemalt 2 päeva enne kasutamist 3Å molekulaarsõelasid lahusti täiendavaks kuivatamiseks ja lahustit hoiti molekulaarsõelte peal. Kontroll kulonomeetrilise Karl Fisheri titraatori abil näitas, et veesisaldus lahustes jäi alla 10 ppm.

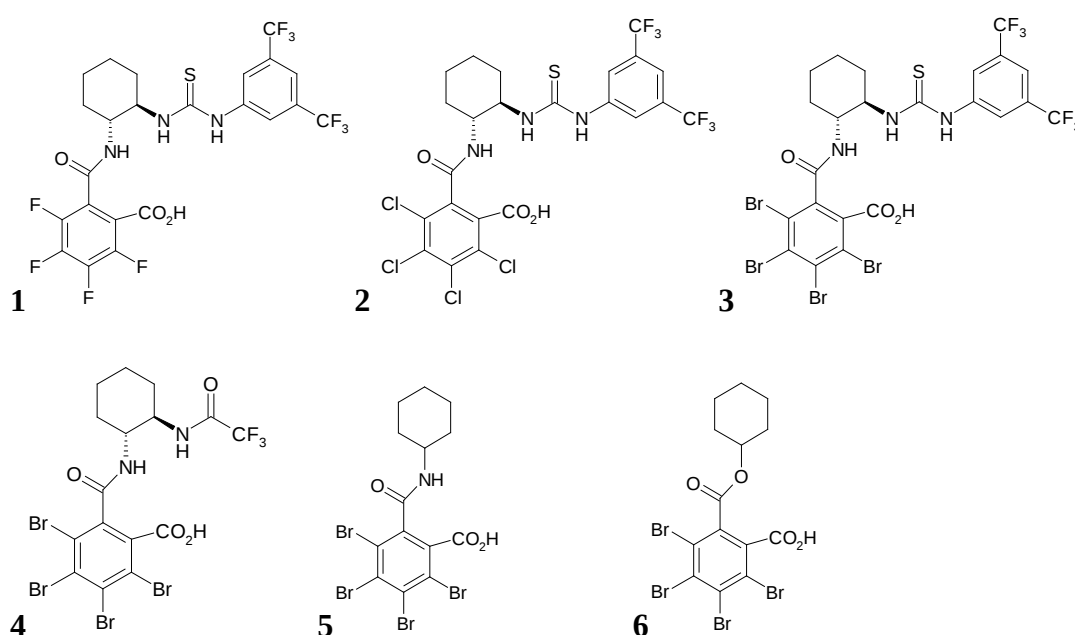
3.2.2 Titrandid

Töös kasutatav happeline titrant oli trifluorometaansulfoonhape (Aldrich, 99+%) lahust atsetonitriilis. Aluselise titrandina kasutati tert-butüülimino-tris(pürrolidino)fosforaani ehk *t*-BuP₁(pyrr) fosfaseeni (Fluka, 98+%) lahust atsetonitriilis. Kummagi titrandi lahuse valmistamiseks kasutatud ainet ei puhastatud täiendavalt enne kasutamist. Aluselise titrandi kontsentratsioon jäi vahemikku $2.54 \cdot 10^{-3}$ kuni $5.80 \cdot 10^{-3}$ M. Happelise titrandi kontsentratsioon jäi vahemikku $4.56 \cdot 10^{-3}$ kuni $2.65 \cdot 10^{-2}$ M.

3.2.3 Uuritavad ained ja referentshapped

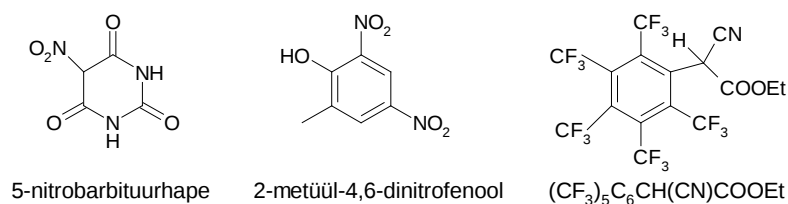
Uuritavateks aineteks oli valik Brønstedi happelisi katalüsaatoreid, mis olid sünteesitud Daniel Seideli grupi poolt Rutgersi ülikoolis.[23] Aineid oli kokku 6 ning nende struktuurid on toodud joonisel 2. Ainete puhtuseks on ainete valmistajad hinnanud vähemalt 98%, kuid käesoleva töö mõõtmiste käigus tehtud tähelepanekud viitavad sellele, et need ained sisaldavad siiski mõnevõrra rohkem lisandeid kui 2%.

Joonis 2. Uuritud happeliste katalüsaatorite ja neile struktuurselt lähedaste ainete struktuurid.



Lisaks uuriti valikut muid happeid, et selgitada välja nende võimalikku potentsiaali happelisuse mõõtmistel referentshapetena kasutamiseks. Ainete struktuurid on toodud joonisel 3. 5-nitrobarbituurhape on toodetud Sigma Aldrich'i poolt puhtusega 95%. 2-metüül-4,6-dinitrofenooli tootjaks on Supelco firma ning puhtuseks 99.9%. Aine $(\text{CF}_3)_5\text{C}_6\text{CH}(\text{CN})\text{COOEt}$ puhtuseks võib valmistaja antud info põhjal hinnata 95%.

Joonis 3. Potentsiaalsete referentshapete struktuurid.



Käesolevas töös kasutati eelnevalt usaldusväärselt määratud pK_a väärtustega referentshappeid.[3]

3.3 Happe-aluse tasakaalude uurimine spektrofotomeetrilisel meetodil

3.3.1 Üldine põhimõte

Ainete pK_a väärtuste määramiseks kasutati suhtelist spektrofotomeetrilist meetodit [3], mille korral ainete ja solvendi kulud on väikesed, ei ole vaja teada lahuse täpset pH väärtust ning kuna mõõtmise käigus saab spektrite kaudu infot lahuses toimuvate protsesside kohta, siis on üldjuhul tegemist küllaltki usaldusväärse meetodiga.

Suhtelise meetodi korral on vahetuks mõõdetavaks suuruseks kahe aine happelisuste erinevus ΔpK_a . Üks aine on referentshappeks ning selle pK_a on eelnevalt teada. Teine aine on aine, mille pK_a väärtust määratakse. Spektrofotomeetriliselt määratakse aine anioonse ja neutraalse piirvormi kontsentratsioonide suhted. Neid suhteid määratakse keskkonna erinevate happelisuste juures. Keskkonna happelisust oli võimalik mõjutada happelise ja aluselise titrandi lisamisega. Registreeritud spektrid on vaadeldavad referentshappe ja mõõdetava aine mõlema vormi (kokku 4 erinevat spektrit) lineaarsete kombinatsioonidena. Sellistest spektritest, kui on kasutada ka vastavate puhaste ainete spektrid, saab leida vastavalt võrrandile 13 ainete dissotsiatsioonimäärad, millest omakorda leitakse võrrandi 14 abil ΔpK_a väärtus.

Suhtelise spektrofotomeetrilise meetodi korral on oluline, et aine ioonse ja neutraalse piirvormi spektrid erineksid üksteisest võimalikult palju.

Sobiva referentshappe valimiseks esitatud nõuded on järgmised: usaldusväärse tulemuse saavutamiseks, ei tohiks referentshappe pK_a väärtus erineda uuritava aine omast oluliselt üle 1 pK_a ühiku ning spekter ei tohi olla liialt sarnane uuritava aine spektriga. Eriti hea on, kui mõne piirvormi neelduvus on mingitel lainepikkustel null. Lisaks on hea, kui ühel kasutatavatest ainetest (ei olnud vahet, kas referentshappel või uuritaval ainel) toimub spektri muutus sellisel lainepikkusel, millel teise aine kumbki vorm ei neela. Kui referentshappel on ka isosbestiline punkt lainepikkustel, kus uuritava aine vormide spektrid erinevad või vastupidi, on võimalik kasutada alternatiivset, lihtsamat, arvutuskäiku. Referentshappe spektri neelduvus võiks olla piisavalt intensiivne, et kasutada võimalikult madalaid kontsentratsioone. Referentshappe valimisel tasub vältida homokonjugeeruvaid ühendeid,

mistõttu on CH- ja NH-happed üldiselt usaldusväärsemad kui OH-happed. Nende piirangute tõttu võib sobiva referentshappe leidmine olla mõnel juhul raskendatud. Ühel juhul kasutati (mõõtmise tegi M. Lõkov) sel põhjusel ka sellist mõõtemetodit, mille korral uuritava aine neeldumist ei kasutata, spektritest määratakse vaid referentshappe ionisatsioonimäär ja uuritava aine ionisatsioonimäär leitakse titrandi koguse kaudu.[3]

Mõõtetulemused loeti usaldusväärseteks, kui puhaste ainete spektrites isosbestilised punktid olid selgelt väljendunud, segude spektrites spektrite muutused titrantide lisamisel olid loogilised, sama arvutusskeemi (vt all) raames saadud paralleeltulemused ei erinenud oluliselt, erinevate arvutusskeemide (kui kasutati) tulemused ei erinenud oluliselt ja sama aine pK_a väärtused leituna erinevate referentshapete suhtes ei erine oluliselt. Käesolevas töös uuritavad ained 1-6 on kasutatud meetodikaga halvasti mõõdetavad (vt alajaotus 4.1), mistõttu tulemuste usaldusväärsuse tingimused on nende korral mõnevõrra leebemad kui eelnevalt sama meetodikaga tegelenud tööd tavapäraselt.[3,28]

3.3.2 Töölahuste valmistamine

Lahused valmistati 4 ml viaalidesse kuivkapis sees. Tahked ained kanti viaali spaatliga, vedelad Pasteur'i pipettidega. Kuna spektrofotomeeter ei vaja mõõtmiseks kõrgeid kontsentratsioone, siis kaaluti uuritavaid ja referentshapetena kasutatavaid aineid 0.5 kuni 6 mg ning juurde lisati 1 kuni 3.5 ml atsetonitriili. Selliste madalate masside kaalumisel on määramatus küll suur, kuid see pole probleemiks, sest kasutatava arvutusmeetodi juures ei ole kaalutud ainete täpseid masse vaja.

Happelise ja aluselise titrandi valmistamisel kaaluti 1 kuni 5 mg ainet ning juurde lisati 1 kuni 1.5 ml atsetonitriili. Titrandid kaaluti eraldi kõrval asuvas kuivkapis, kuna titrandid olid hoiustatud sealses külmkapis. Seejärel toodi titrandid katse jaoks kasutatavasse kuivkappi üle ning lisati atsetonitriil.

Lahuseid oli võimalik kasutada umbes 3 päeva, kuid alati oli tarvis kontrollida nende kasutuskõlblikust. Kontrolliks mõõdeti puhta aine spekter ja hinnati selle kokkulangevust varasema mõõtmise käigus saaduga.

3.3.3 Spektrofotomeetriline tiitrimine

Kõigepealt viidi süstlaga küveti umbes 1.8 ml puhast solventi, et selle puhtust kontrollida. Kui solvendi spekter ei näidanud lisandite sisaldust, siis teostati sellega baasijoone korrektsioon.

Seejärel lisati mõõdetavat ainet ning mõõdeti selle spekter. Mõõdetava aine neutraalse piirvormi spektri saamiseks tiitriti ainet happelise titrandiga ning kui spekter enam oluliselt ei muutunud, loeti see neutraalseks piirvormiks. Pärast igat titrandi lisamist kaaluti juurde lisatud titrandi kogus ning segati lahus küvetis magnetsegajaga. Kui neutraalse piirvormi spekter sai registreeritud, siis alustati tiitrimist aluselise titrandiga. Tiitrimist jätkati seniks, kuni saavutati ka ioonne piirvorm, kusjuures vahepeal registreeriti mõned osaliselt protoneeritud aine spektrit. Kui ka ioonne piirvorm sai registreeritud, loputati küveti atsetonitriiliga 3 korda ning kuivatati lüüsis alandatud rõhul. Seejärel korraldati sama protseduur referentshappega. Ainete kontsentratsioon valiti selliselt, et arvutustes kasutatavas lainepikkuste vahemikus jääks maksimaalne neelduvus umbes 0.4 ja 1.2 AU vahele. Ainete puhtust oli isosbestilise punkti olemasolul võimalik kontrollida selle teravuse järgi (isosbestilises punktis molaarne neelduvus kogu mõõtmise jooksul praktiliselt ei muutu).

Kui uuritava aine ning referentshappe spektrid on mõõdetud, siis valmistati lahus, milles olid mõlemad ained sees. Esmalt korrigeeriti baasijoon lahusti järgi. Seejärel lisati lahustile mõlemat ainet. Ainete kontsentratsioonid segus oli soovitatav hoida võimalikult lähedased puhaste ainete mõõtmisel kasutatutele, kuid tuli arvestada, et spektrite kattumisest tingitud summaarne maksimaalne neeldumine jääks vahemikku 0.4-1.2 AU. Segu spektreid registreeriti rohkem kui puhta aine omi, kusjuures olenevalt olukorrast oli 20-40 sellist spektrit, kus mõlemad ained olid osaliselt neutraalses ja osaliselt ioonses piirvormis. Neid spektreid (koos selliste spektritega, kus mõlemad ained olid neutraalses või anioonses piirvormis) kasutati vahetult ΔpK_a arvutamiseks.

3.4 Andmetöötlus

3.4.1 Üldine arvutuskäik

Lambert-Beeri seaduse järgi avaldub kahe neutraalse happe HA_1 ja HA_2 lahuse summaarne neelduvus lainepikkusel λ võrrandiga:

$$A^\lambda = \varepsilon_{A_1^-}^\lambda \times l \times [A_1^-] + \varepsilon_{HA_1}^\lambda \times l \times [HA_1] + \varepsilon_{A_2^-}^\lambda \times l \times [A_2^-] + \varepsilon_{HA_2}^\lambda \times l \times [HA_2] \quad (9)$$

Kus ε_X^λ on vastava aine vormi X molaarne neelduvustegur lainepikkusel λ , l on optilise tee pikkus ning $[X]$ on vastava aine vormi tasakaaluline kontsentratsioon. Happe neutraalse vormi

tasakaaluline kontsentratsioon $[HA_x]$ on võimalik avaldada happe üldkontsentratsiooni $c(HA_x)$ kaudu $[HA_x] = c(HA_x) - [A_x^-]$ ning rühmitades saame:

$$A^\lambda = (1 \times \varepsilon_{A_1^-}^\lambda - 1 \times \varepsilon_{HA_1}^\lambda)[A_1^-] + 1 \times \varepsilon_{HA_1}^\lambda \times c(HA_1) + (1 \times \varepsilon_{A_2^-}^\lambda - 1 \times \varepsilon_{HA_2}^\lambda)[A_2^-] + 1 \times \varepsilon_{HA_2}^\lambda \times c(HA_2) \quad (10)$$

Viies üldkontsentratsioonidega liikmed üle võrrandi vasakule poolele saame:

$$A^\lambda - 1 \times \varepsilon_{HA_1}^\lambda \times c(HA_1) - 1 \times \varepsilon_{HA_2}^\lambda \times c(HA_2) = (1 \times \varepsilon_{A_1^-}^\lambda - 1 \times \varepsilon_{HA_1}^\lambda)[A_1^-] + (1 \times \varepsilon_{A_2^-}^\lambda - 1 \times \varepsilon_{HA_2}^\lambda)[A_2^-] \quad (11)$$

Kus on võimalik teha asendused $[A_1^-] = \alpha_1 \times c(HA_1)$ ja $[A_2^-] = \alpha_2 \times c(HA_2)$, kus α_x on vastava happe dissotsiatsioonimäär. Võrrandist $A_{A_1^-}^\lambda = 1 \times \varepsilon_{A_1^-}^\lambda \times c^\circ(HA_1)$ ja selle analoogist happele HA_2 saab tuletada molaarsed neelduvustegurid mõlema happe mõlemale piirvormile. Seejuures $c^\circ(HA_x)$ on vastava happe kontsentratsioon lahuses, milles seda hapet mõõdeti ilma teise happe lisamiseta. Asendades molaarsed neelduvustegurid võrrandisse 11, saame:

$$A^\lambda - A_{HA_1}^\lambda \times \frac{c(HA_1)}{c^\circ(HA_1)} - A_{HA_2}^\lambda \times \frac{c(HA_2)}{c^\circ(HA_2)} = \alpha_1 \left(A_{A_1^-}^\lambda \frac{c(HA_1)}{c^\circ(HA_1)} - A_{HA_1}^\lambda \frac{c(HA_1)}{c^\circ(HA_1)} \right) + \alpha_2 \left(A_{A_2^-}^\lambda \frac{c(HA_2)}{c^\circ(HA_2)} - A_{HA_2}^\lambda \frac{c(HA_2)}{c^\circ(HA_2)} \right) \quad (12)$$

Kus $\frac{c(HA_1)}{c^\circ(HA_1)}$ ja $\frac{c(HA_2)}{c^\circ(HA_2)}$ on vastavate hapete suhtelised kontsentratsioonid segus (väljendatuna puhta happe lahuse suhtes), mida saab tähistada $c_{rel}(HA_1)$ ja $c_{rel}(HA_2)$, ning tuua eelmises avaldises sulgude ette:

$$A^\lambda - A_{HA_1}^\lambda \times c_{rel}(HA_1) - A_{HA_2}^\lambda \times c_{rel}(HA_2) = \alpha_1 \times c_{rel}(HA_1)(A_{A_1^-}^\lambda - A_{HA_1}^\lambda) + \alpha_2 \times c_{rel}(HA_2)(A_{A_2^-}^\lambda - A_{HA_2}^\lambda) \quad (13)$$

Saadud võrrandit on võimalik vaadelda kui avaldist $y = b_1 \times x_1^\lambda + b_2 \times x_2^\lambda$, kus $b_x = \alpha_x \times c_{rel}(HA_x)$ ja $x_x^\lambda = (A_{A_x^-}^\lambda - A_{HA_x}^\lambda)$ – Konstandid b_1 ja b_2 on leitavad vähimruutude meetodil lineaarse regressiooni abil ja nende kaudu saab leida igas tiitrimispunktis kummagi happe jaoks dissotsiatsioonimäära α_x , millest omakorda saab leida hapete suhtelise happelisuse:

$$\Delta pK_a = \log \frac{\alpha_1(1-\alpha_2)}{\alpha_2(1-\alpha_1)} \quad (14)$$

Uuritava aine pK_a väärtuse määramine on võimalik, kui lisaks referentshappe ja uuritava aine ΔpK_a väärtusele on teada ka referentshappe pK_a väärtus.

3.4.2 Lihtsustatud arvutuskäik

Olenevalt spektrite kujust on mõnikord võimalik olukord, kus dissotsiatsioonimäärad α_1 ja α_2 on määratavad segu spektritest ilma puhaste ainete lahuste spektreid kasutamata. Selle mooduse eelis on, et ainete suhtelisi kontsentratsioone pole vaja kasutada, mis vähendab määramatuse allikate arvu. Ainult segu spektreid on võimalik kasutada, kui kummagi aine jaoks on leitav analüütiline lainepikkus λ , mille juures sellel ainel on piirvormide neelduvused erinevad, samas kui teise aine neutraalse vormi (HA) ja anioonse vormi (A^-) molaarsed neelduvused on võrdsed ($\epsilon_{HA}^\lambda = \epsilon_{A^-}^\lambda$). See tähendab, et teise aine kumbki vorm ei neela üldse või on teisel ainel sellel lainepikkusel isosbestiline punkt. Kui lainepikkusel λ on ainel 2 kummagi vormi neelduvus sama, siis aine 1 jaoks on dissotsiatsioonimäär α_1 arvutatav võrrandiga:

$$\alpha_1 = \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = \frac{A^\lambda - A_{HA_1+HA_2}^\lambda}{A_{A_1^-+A_2^-}^\lambda - A_{HA_1+HA_2}^\lambda} \quad (15)$$

Dissotsiatsioonimäär α_2 saadakse teisel sobival lainepikkusel, kus aine 1 vormide molaarsed neelduvused on võrdsed ning aine 2 vormide molaarsed neelduvused erinevad. ΔpK_a väärtus on seejärel leitav võrrandi 14 kaudu.

3.4.3 Homokonjugatsiooni arvestav arvutuskäik

Homokonjugatsiooni esinemisel toimub lisaks tavapärasele happe-aluse tasakaalule homokonjugaatkompleksi $A^- \cdots HA$ moodustumine happe aniooni ja neutraali vahel ning vastav tasakaalukonstant on väljendatav võrrandiga:

$$K_{AHA} = \frac{[A^- \cdots HA]}{[A^-][HA]} \quad (16)$$

Kus $[A^- \cdots HA]$ on homokonjugaatkompleksi kontsentratsioon. Kui homokonjugatsioon toimub, siis on vahetult spektrist võimalik määrata aine näiline dissotsiatsioonimäär α' , mis väljendub kontsentratsioonide kaudu selliselt:

$$\alpha' = \frac{[A^-] + [A^- \cdots HA]}{c(HA)} \quad (17)$$

Kus $c(HA) = [A^-] + [HA] + 2[A^- \cdots HA]$. Homokonjugaatkompleksi osakaal on võimalik leida võrrandist:

$$\left(\frac{[A^{\cdots}HA]}{c(HA)}\right)^2 - \left(1 + \frac{1}{c(HA) \times K_{AHA}}\right) \times \frac{[A^{\cdots}HA]}{c(HA)} + \alpha'(1 - \alpha') = 0 \quad (18)$$

Homokonjungeerunud happe tegelikku dissotsiatsioonimäära α on võimalik määrata:

$$\alpha = \frac{\alpha' \times (c(HA) - [A^{\cdots}HA])}{c(HA) - 2 \times [A^{\cdots}HA]} \quad (19)$$

3.4.4 Molekulide geomeetria uurimine molekulaarmehaanika meetodil

Käesolevas töös modelleeriti osade ainete geomeetriad, et siduda ainete happelisus molekuli struktuuriga. Kuna selle töö olulisim osa oli ainete happelisuse määramine, mitte molekulide struktuuri uurimine, siis uuriti molekule molekulaarmehaanika meetodil, mis oma lihtsuse ja kiiruse juures annab hea üldise ülevaate molekuli funktsionaalrühmade võimalikest asenditest ning võimaldab vastata näiteks küsimustele: Millised konformatsioonid on molekulil võimalikud? Kas molekuli fragment X ulatub fragmendini Y, et saaks tekkida sisemolekulaarne vesinikside? Kas fragmendid X ja Y mahuvad olema samas tasapinna või mitte?

Erinevalt kvantmehaanilistest meetoditest kasutab molekulaarmehaanika molekulide kirjeldamiseks aatomeid ja nende vaheliste sidemeid eksperimentaalsete andmete põhjal. Meetodid varieeruvadki põhiliselt kasutatud andmestiku poolest.[29]

Molekulaarmehaanika arvutused viidi läbi programmiga Avogadro v1.2.0. Avogadros on võimalik ehitada ja visualiseerida 3D molekule ning optimeerida vastavate molekulide geomeetriad molekulaarmehaanika abil. Lisaks on automaatse optimeerimise käigus võimalik muuta molekulis aatomite paigutust, et kontrollida sisemolekulaarsete sidemete tekke võimalikkust.[30]

Avogadro optimeerib molekuli geomeetriad teatud jõuväljade parametrisatsiooni järgi. Kokku pakub programm võimaluse valida 5 erineva jõuvälja vahel: GAFF, Ghemical, MMFF94, MMFF94s ja UFF. Käesolevas töös kasutatud UFF (*Universal Force Field*) on välja töötatud kõikide elementide jaoks.[31] See eristab seda enamikust muudest jõuväljadest, mis on üldiselt spetsialiseerunud orgaanilistele ja bioorgaanilistele molekulidele. UFF võtab arvesse kasutatava elemendi olemust, hübridisatsioonivõimet ja mis aatomitega konkreetses molekulis selle elemendi aatom sidemeid annab ning selle jõuvälja kasutamisel enamiku aineklassidega on tulemuste kokkulangevus eksperimendiga hea kuni väga hea.[31] Seetõttu osutus just UFF kõige sobivamaks käesolevas töös käsitletud happeliste katalüsaatorite uurimiseks.

4. Tulemused ja arutelu

Käesolevas töös määrati 3 happelise katalüsaatori ja 3 neile sarnase ühendi ning 3 potentsiaalse referentshappe happelisus atsetonitriili keskkonnas. Katalüsaatorite happelisust mõõdeti selleks, et seostada nende struktuur ja enantiomeerne selektiivsus nende happelisusega. Uute referentshapete happelisust mõõdeti selleks, et täiendada ja kinnitada olemasolevat pK_a skaalat atsetonitriilis ning laiendada võimalusi uute ainete pK_a väärtuste mõõtmisteks. Kokku viidi läbi 37 pK_a väärtuste mõõteseeriat, millest 19 andsid tulemusi, mida võib pidada usaldusväärsuteks (vt alajaotus 3.3.1) ja on toodud Tabelites 1 ja 2. Saadud tulemuste usaldusväärsuse hinnanguks on samade ainete jaoks erinevate referentshapete suhtes saadud pK_a väärtuste kogutud standardhälve, mis happeliste katalüsaatorite korral on 0.1 pK_a ühikut ja referentshapete korral on 0.02 pK_a ühikut.

4.1 Happelised katalüsaatorid

Kokku määrati 3 happelise katalüsaatori ja 3 neile sarnase ühendi pK_a väärtused atsetonitriilis. Ainete 1-6 leiti, et tavalise arvutuskäigu kasutamisel triivivad saadud pK_a väärtused mitme ühiku võrra. Tegemist on karboksüülhapetega, mis on tuntud homokonjugatsiooni poolest atsetonitriili keskkonnas ja tulemuste triiv on üks homokonjugatsiooni esinemise tundemärke.[3] Seetõttu kasutati arvutust, mis arvestas homokonjugeerumisega. Kasutatud homokonjugatsiooni konstandid on hinnangulised [3], kuid kuna kasutatavad kontsentratsioonid on madalad, ei ole tulemus homokonjugatsiooni konstandi suhtes tundlik. Kasutades homokonjugatsiooni arvestavat arvutuskäiku paranesid tulemused tunduvalt. Nende ainete molaarne neelduvus neutraalses ja anioonses piirvormis erinevad vähe, mis on üks põhilisi raskendavaid asjaolusid nende mõõtmisel. Sellepärast eelistati referentshapete valikul aineid, mille neelduvuse muutus toimus teises lainepikkuste vahemikus kui uuritava aine neelduvuse muutus.

Ainete 4, 5 ja 6 mõõtmistel oli vaja kasutada suhteliselt kõrgeid kontsentratsioone ($1.31 \cdot 10^{-4}$ kuni $3.5 \cdot 10^{-4}$ M), et uuritava aine neelduvuse muutus oleks arvutuste jaoks piisavalt intensiivne. Kuid kuna mõned ained ei lahustunud sel määral, nagu oleks olnud mõõtmiste jaoks optimaalne, tuli kasutada lahjemaid alglahuseid ($4.50 \cdot 10^{-4}$ kuni $1.32 \cdot 10^{-3}$ M), mis täiendavalt komplitseeris mõõtmisi.

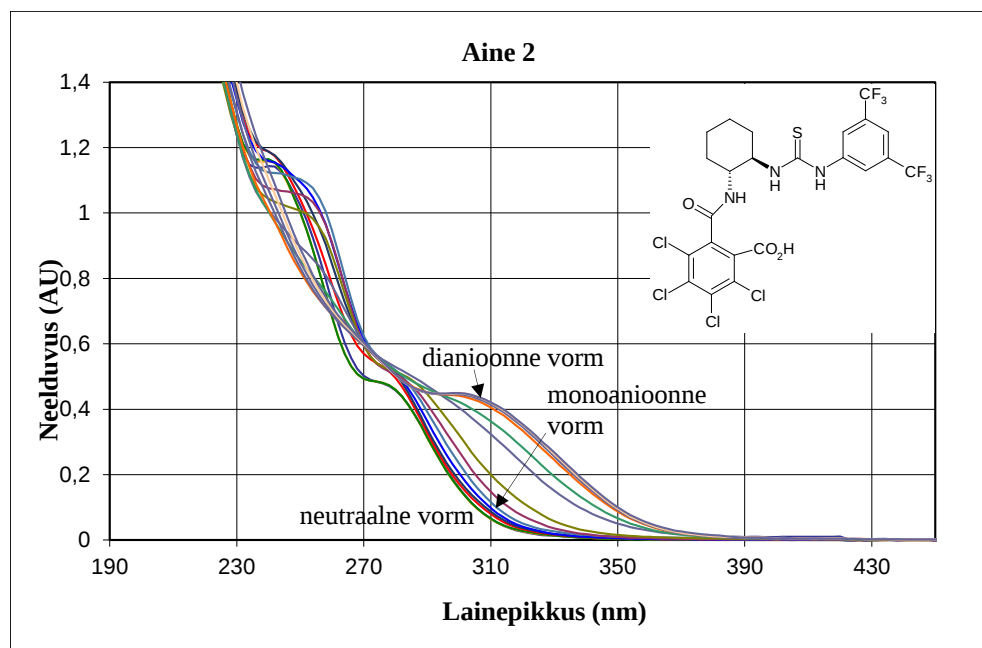
Ained 5 ja 6 erinevad tsükloheksüül-rühma ja aromaatsset tsükli ühendava rühma poolest. Ainel 6 on selleks ester-rühm ja ainel 5 amiid-rühm. Aine 6 lahustub atsetonitriilis paremini ja on happelisem kui aine 5, mis tuleneb tõenäoliselt sellest, et esterrühma elektronegatiivsus ja

elektronaktseptuorsus on kõrgemad. Ei saa välistada ka sisemolekulaarse vesiniksideme mõju neutraalse happe stabiliseerimisel (mis on aines 5 tugevam kui aines 6), kuid molekulaarmehaanika tulemused näitavad, et selline struktuur oleks pingestatud.

Ained 1-3 olid võrreldes ainete 4-6 paremini atsetonitriilis lahustuvad (alglahused vahemikus $4.93 \cdot 10^{-4}$ kuni $1.04 \cdot 10^{-3}$) ning ka molaarsete neelduvuskoefitsientide erinevused olid piisavalt suured, et kasutada mõõtmistel kontsentratsioone 10^{-5} M suurusjärgus.

Ainete 1, 2 ja 3 puhul oli aga karboksüülrühma pK_a väärtuste määramine raskendatud selle poolest, et pärast karboksüülrühma deprotoneerumist algab teise prootoni eraldumine. See prooton eemaldub urea-lämmastiku küljest, mis asub aromaatses tuuma kõrval. Sellele viitavad järgmised asjaolud. Esiteks, see lämmastiku aatom on nii tiokarbonüül-rühmaga kui ka aromaatses tuumaga konjugeeritud, mis stabiliseerib tekkivat anioonset tsentrit, samas kui kaks ülejäänud lämmastiku aatomit asuvad küll karbonüül- või tiokarbonüül-rühma kõrval, kuid teiseks asendajaks olev tsükloheksüül-rühm ei soodusta happelisust.

Joonis 4. Aine 2 tiitrimiste UV-Vis spektrid.



Teiseks on spektri (vt Joonis 4) muutus teise prootoni eemaldumisel küllalt suur, mis viitab happelise tsentri konjugatsioonile aromaatses tuumaga. Esimese deprotoneerumise käigus aset leidnud muutused spektrites olid väheldased ja sarnanesid ainete 5 ja 6 spektrites toimuvatele

muutustele. Seetõttu võib kõrge kindlusega väita, et esmalt eemaldus karboksüülrühma prooton. Teise prootoni eraldumise käigus toimus ka väikese aluse koguse lisamisel suur neeldumise muutus ning spektri muutuse iseloom oli oluliselt erinev. Teise prootoni lahkumist oli võimalik fikseerida suuremate neeldumiste esinemisel sama titrandi koguse kohta ning eelnevate spektri joonte lõikumise esinemisel alates 294 nm. Seetõttu on hoolikal tiitrimisel võimalik eristada kahe prootoni eraldumist piisavalt hästi, et leida mõlemale prootonile eraldi pK_a väärtused. Käesolevas töös uuriti ainult karboksüülrühma prootoni eraldumise pK_a väärtusi, kuna katalüüsiprotsessides, kus neid aineid kasutatakse, on oluline just karboksüülrühma happelisus.[23] Joonis 4 esitab näite mitme eralduva prootoniga aine spektritest.

Tabel 1. Happeliste katalüsaatorite (1-3) ja neile struktuurselt lähedaste ainete (4-6) mõõdetud pK_a väärtused (ainete struktuurid on toodud Joonisel 2).

Uuritav hape	Kasutatud referentshape	Referentshape pK_a^a	ΔpK_a	Uuritava happe pK_a	Uuritava happe pK_a lõplik hinnang
Aine 1	$(CF_3)_5C_6CH(CN)COOEt$	13.41 ^b	0.37	13.04	13.1
	$(4-NC_5F_4)_2CHCN$	13.46	0.32	13.14	
Aine 2	$(CF_3)_5C_6CH(CN)COOEt$	13.41 ^b	0.86	12.55	12.6
	$4-NO_2-C_6H_4CH(CN)_2$	11.61	1.09 ^c	12.70	
Aine 3	$(CF_3)_5C_6CH(CN)COOEt$	13.41 ^b	1.02	12.39	12.5
	$(4-NC_5F_4)_2CHCN$	13.46	0.86	12.60	
Aine 4	$(4-H-C_6F_4)CH(CN)COOEt$	18.08	-0.20	18.28	18.3
	$(4-Cl-C_6F_4)CH(CN)COOEt$	17.39	-0.86	18.25	
Aine 5	$(4-H-C_6F_4)CH(CN)COOEt$	18.08	-1.05	19.13	19.2
	$(4-Cl-C_6F_4)CH(CN)COOEt$	17.39	-1.88	19.27	
	$(2-C_{10}F_7)_2CHCN$	19.32	0.11	19.21	
Aine 6	C_6Br_5OH	17.83	0.61	17.22	17.2
	$(4-Cl-C_6F_4)CH(CN)COOEt$	17.39	0.20	17.19	

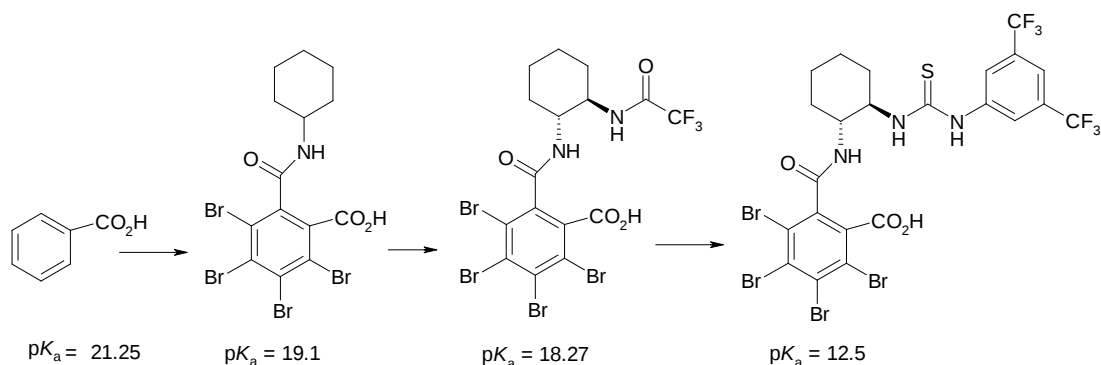
^a Väärtused allikast [3], kui pole öeldud teisiti. ^b Käesolev töö, vt Tabel 2. ^c Mõõdetud Aine 2 neeldumist kasutamata (vt alajaotus 3.3).

Ainete 1, 2 ja 3 struktuurid erinevad ainult karboksüülrühma juures oleva aromaatsse tuuma asendajate poolest. Mõõtmistulemuste järgi suureneb nende ainete happelisus asendajast sõltuvalt järjekorras $F < Cl < Br$. Lisaks nende asendajate erinevale induktiivsele ja resonants-efektile on erinev ka steeriline efekt: asendajate mahukus kasvab reas $F < Cl < Br$. Molekulaarmehaanika tulemused näitavad, et ainetel 1-3 on karboksüülrühm aromaatsse tuuma tasandist välja pööratud. Enim on karboksüülrühm aromaatsse tuuma tasandist välja pööratud bromo-asendatud aines 3 (kahetahulise nurga väärtus 33°). Sellele järgneb kloro-asendatud aine 2 (kahetahulise nurga väärtus 24°). Kõige vähem on karboksüülrühm aromaatsse tuuma tasandist välja pööratud fluoro-asendatud ainel 1 (kahetahulise nurga väärtus 13°). Kui vaadelda Pictet-Spengleri reaktsiooni läbiviimise tulemusi ([26], vt alajaotus 2.5.2), siis suureneb nii saagis kui ka enantiomeerne selektiivsus happelisuse suurenemisega samas järjekorras $F < Cl < Br$. [23,26]

Võrreldes bensoehappe ($pK_a = 21.25$ [3]) või etaanhappega ($pK_a = 23.51$ [3]) on kõigi kuue aine karboksüülrühmad tunduvalt happelisemad, olenevalt hapest 2-9 ühiku võrra, mis on eeskätt tingitud arvukate elektronegatiivsete aromaatsse tuuma asendajate induktsiooni- ja mõnel määral ka steerilisest efektist.

Kui vaadelda ainete 1-3 happelisusi võrdluses ainetega 4-6, siis on ained 1-3 oluliselt happelisemad kui ained 4-6 (umbes 4-7 pK_a ühiku võrra). Peamine struktuurne erinevus ainetest 4-6 on ainete 1-3 anioonse tsentri täiendav stabilisatsioon sisemolekulaarse vesiniksideme kaudu uurea NH rühmaga. Ainetel 4-6 selline võimalus puudub ning seega on nende pK_a väärtuste erinevused tingitud tsükloheksüül-rühma ühendava süsiniku rühma iseloomust (kas tegemist on ester- või amiid-rühmaga) ning aine 4 puhul on tsükloheksüül-rühmal ka täiendavalt asendajad olemas, kuid aniooni stabiliseerimiseks sobiv vesiniksideme-donoorne tsenter puudub.

Joonis 5. Erinevate hapete struktuuride ja happelisuse võrdlus.



Joonisel 5 on toodud võrdlev skeem, kuidas erinevad asendajad mõjutavad bensoehappe pK_a väärtust. Bensoehappe aromaatsse tuuma vesinike asendamine bromo-rühmadega ja amiid-rühma lisamine, millel on küljes tsükloheksüül-rühm nagu aine 5, suurendab happelisust 2 pK_a ühiku võrra. Lisatud tsükloheksüül-rühmale omakorda asendajate lisamine iseenesest ei muuda happelisust palju (aine 4), kuid kui lisamise käigus tekib aniooni vesiniksideme abil stabiliseeriv tšenter (aine 3), kasvab happelisus tugevalt.

4.2 Happelised referentsained

Käesolevas töös mõõdeti kolme sellise happe pK_a väärtusi, mis eelduste kohaselt sobivad hästi atsetonitriilis koostatud pK_a skaala täienduseks ja referentshapeteks tulevaste mõõtmiste jaoks. Tulemused on toodud Tabelis 2.

Võrreldes happeliste katalüsaatoritega oli neid aineid palju lihtsam mõõta. Nad lahustusid atsetonitriilis hästi, neil olid mõõtmiseks sobivad spektrid ja kõikidel ainetel on vaid üks happeline prooton. Spektrite osas peetakse referentshapete headeks omadusteks isosbestilis(t)e punkti(de) olemasolu või neelduvuse puudumist mõnes piirkonnas, selge neeldumismaksimumi eristumist ning neeldumismaksimumi kõrget intensiivsust. Kõik mõõdetud referentshapped jäid pK_a väärtuste poolest piirkonda 10-17 pK_a ühikut atsetonitriilis.

Tabel 2. Referentshape te mõõdetud pK_a väärtused.

Uuritav hape	Kasutatud referentshape	Referents- hape pK_a^a	ΔpK_a	Uuri- tava hape pK_a	Uuritava hape pK_a lõplik hinnang
5-nitrobarbituurhape	2,4,6-trinitrofenool	11.00	0.28	10.72	10.72
	4-CF ₃ -C ₆ F ₄ CH(CN) ₂	10.19	-0.53	10.72	
2-metüül-4,6-dinitrofenool	(4-CF ₃ -C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	16.08	-0.91	16.99	16.98
	(4-Cl-C ₆ F ₄)CH(CN)COOEt	17.39	0.41	16.98	
(CF ₃) ₅ C ₆ CH(CN)COOEt	4-H-C ₆ F ₄ CH(CN) ₂	12.98	-0.44	13.42	13.41
	C ₆ F ₅ CH(CN) ₂	13.01	-0.39	13.40	

^a Väärtused allikast [3].

5-nitrobarbituurhappel on laia neelduvuspiirkonnaga spekter (190 nm kuni 430 nm), millel on kaks isosbestilist punkti (268 nm ja 330 nm). Kuna selle aine neelduvuse piirkond on lai ning isosbestilised punktid asuvad soodsates kohtades, on tegemist vägagi hea potentsiaalse referentshape te, mida saab sageli kasutada ka lihtsustatud arvutuskäigu jaoks. Oma pK_a väärtuselt asub see alas, kus atsetonitriilis pole hetkel väga palju mugavaid referentshapeid, mistõttu on tegemist kasuliku ainega.

2-metüül-4,6-dinitrofenool on veelgi laiema neelduvuspiirkonnaga (190 nm kuni 510 nm) aine. Aine spektrist ilmneb aga, et isosbestilised punktid pole teravad. See võib viidata kas lisanditele või osalisele homokonjugatsioonile. Erinevalt karboksüülhapetest, fenoolide korral moonutab homokonjugatsioon spektrit [28], mistõttu selle arvestamine on hoopis keerukam. Kuna selle aine puhtus on eeldatavasti kõrge, siis vajab homokonjugatsiooni võimalikkus täiendavat uurimist. Käesolevas töös saadud pK_a väärtuse kvaliteedi võib siiski vastuvõetavaks lugeda. Sellele viitab kahe sõltumatu mõõtmise tulemuste suurepärane kokkulangevus. Oma pK_a väärtuselt sobitub see aine atsetonitriili skaalal piirkonda, kus hetkel asub 0.73 pK_a ühiku suurune tühimik, milles pole mugavaid referentshapeid (lähimad pK_a väärtused on 17.39 ja 16.66), seega on see aine potentsiaalselt kasulik referentshape.

(CF₃)₅C₆CH(CN)COOEt on samuti laia neelduvuspiirkonnaga (190 nm kuni 630 nm), millel väga väärtuslikuks omaduseks on piirkond 308 nm kuni 328 nm, milles aine kumbki vorm praktiliselt kiirgust ei neela. Oma pK_a väärtuselt asub see aine atsetonitriili pK_a skaalal

piirkonnas, kus on üsna lähedase väärtusega hea referentshape olemas, kuid sellest kõrgema pK_a väärtusega referentshapped ei ole kõige paremate spektritega.

Mõnede katalüsaatorite ja neile lähedaste ainete happelisuse uurimine atsetonitriilis.

Helmi Ulrika Kirm

5. Kokkuvõte ja töö edasiarendamise võimalused

Käesolevas töös määrati rühma happeliste katalüsaatorite ja potentsiaalsete happeliste referentshapete pK_a väärtused atsetonitriilis seostamaks happelisust struktuuri ja katalüütilise aktiivsusega. Uuritavad ained mõõdeti suhtelisel UV-Vis spektrofotomeetrilisel meetodil veevabas atsetonitriili ja argooni keskkonnas, et vältida veemolekulide segavaid mõjusid. Kokku määrati 9 ühendi pK_a väärtused.

Happelised katalüsaatorid olid erakordselt happelised arvestades, et happelisuse tsentriks oli karboksüülrühm. Happeliste katalüsaatorite puhul leidis üldine trend, mille järgi suuremate halogenoasendajatega asendatud aromaatsed tuumaga katalüsaatorid olid happelisemad. Kirjanduse andmetel on suuremate halogenoasendajatega katalüsaatorid ka suurema reaktsioonivõimega ning kõrgema enantiomeerse selektiivsusega. Seega viitavad käesoleva töötulemused, et katalüsaatori happelisus ja enantiomeerne selektiivsus on omavahel seotud. Molekulaarmehaanika tulemuste põhjal selgub, et kõikide katalüsaatorite karboksüülrühmad on aromaatses tuuma tasandist välja pööratud.

Uuritud referentshapped osutusid spektriomaduste poolest sobivateks ning ühte neist kasutati ka käesolevas töös happeliste katalüsaatorite pK_a väärtuste määramisel. Lisaks oli neil kõigil küllaltki lai neelduvuspiirkond, mis tõttu antud ained võiksid olla väga head referentshapped.

Töö edasiarendamise võimaluseks on katalüsaatorite täpsema toimemehhanismi lahti mõtestamine kineetiliste uuringute ja kvantkeemiliste arvutuste abil.

6. Summary and future directions

In this work, the acidities of a group of catalysts (derived from benzoic acid) and related compounds, as well as a group of potential reference compounds were studied with the aim of determining their pK_a values in acetonitrile and relating acidity to their structure and catalytic activity. The pK_a values were determined using a relative UV-Vis spectrophotometric method in acetonitrile in an inert gas environment. All in all the pK_a values of 9 compounds were determined.

For the acid catalyst group, a general trend was found that the heavier the halogen substituents in the aromatic ring, the lower the pK_a value. Based on the literature, catalysts with heavier halogen substituents also had higher enantiomeric selectivity. Molecular mechanics modelling results show that all catalysts have their carboxylic groups twisted out of the aromatic ring plane and the heavier the halogen the larger the dihedral angle.

The potential reference compounds were assigned pK_a values and one of them was used as reference compound for measuring the catalysts pK_a . All compounds absorb radiation in a wide wavelength range and they are suitable for using as reference compounds for future measurements.

For future studies, it would be useful to do more detailed kinetic and quantum chemistry studies in order to determine the rate constants and study the reaction mechanism with these catalysts.

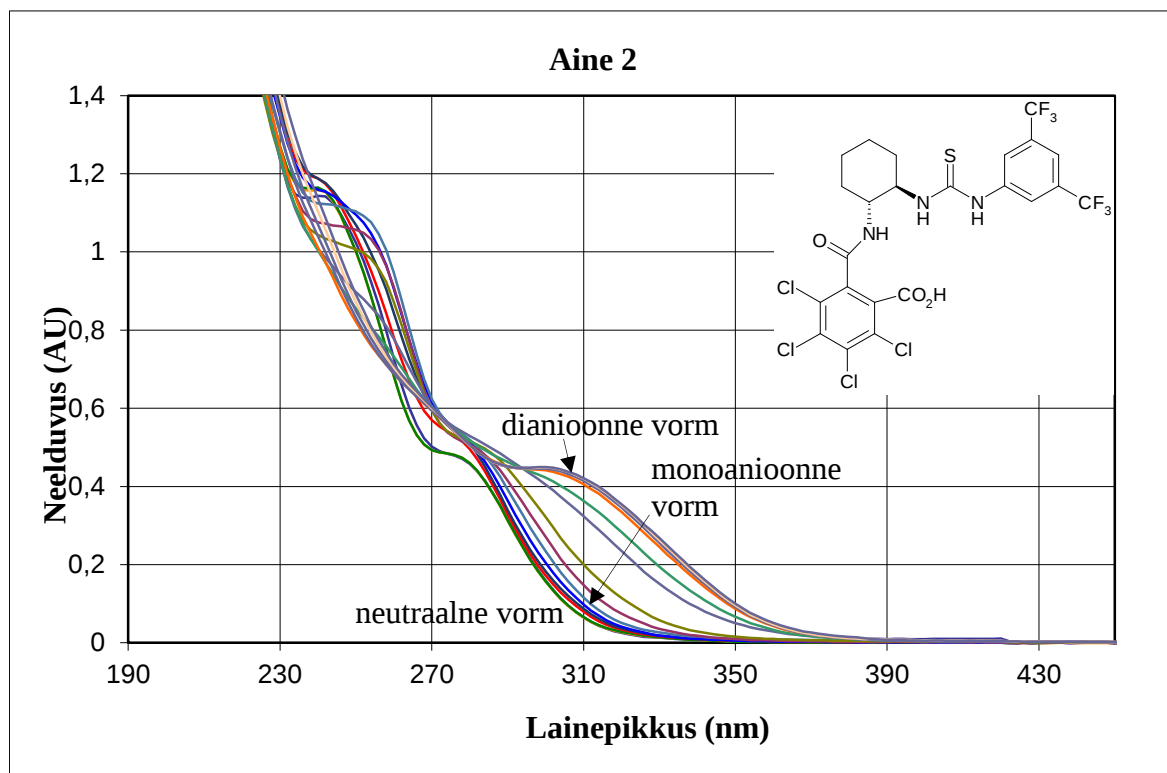
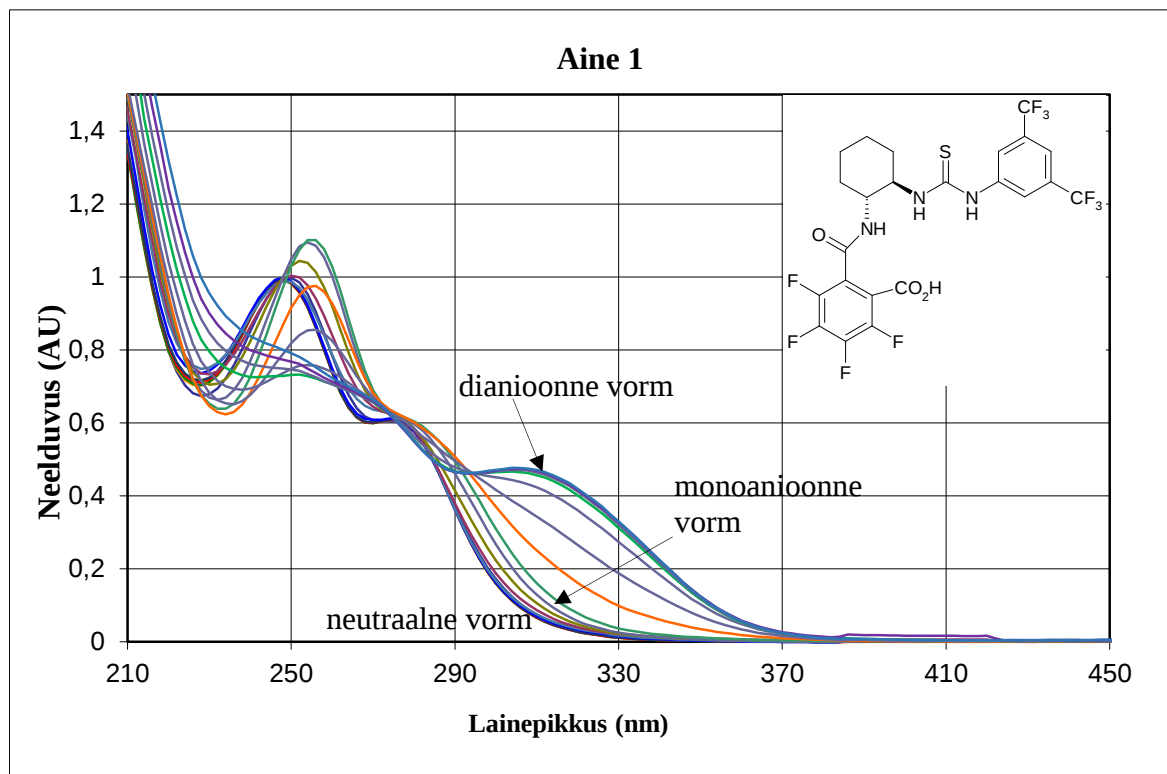
7. Kasutatud kirjandus

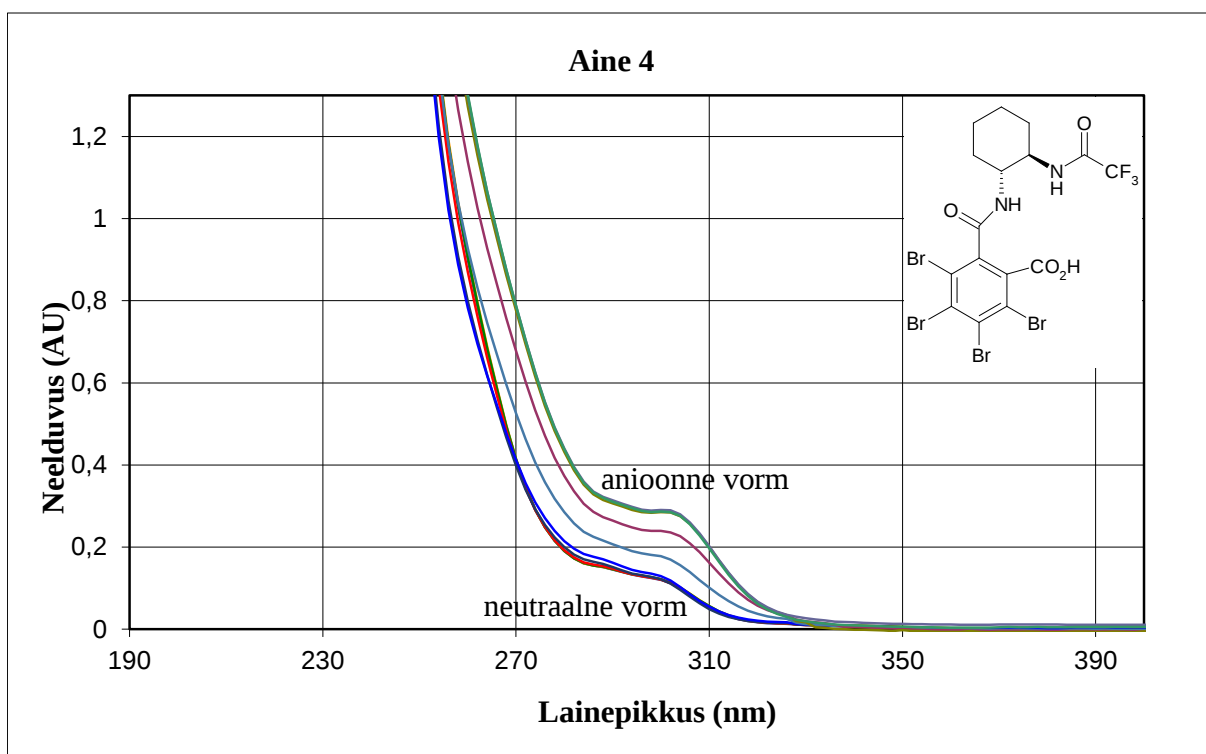
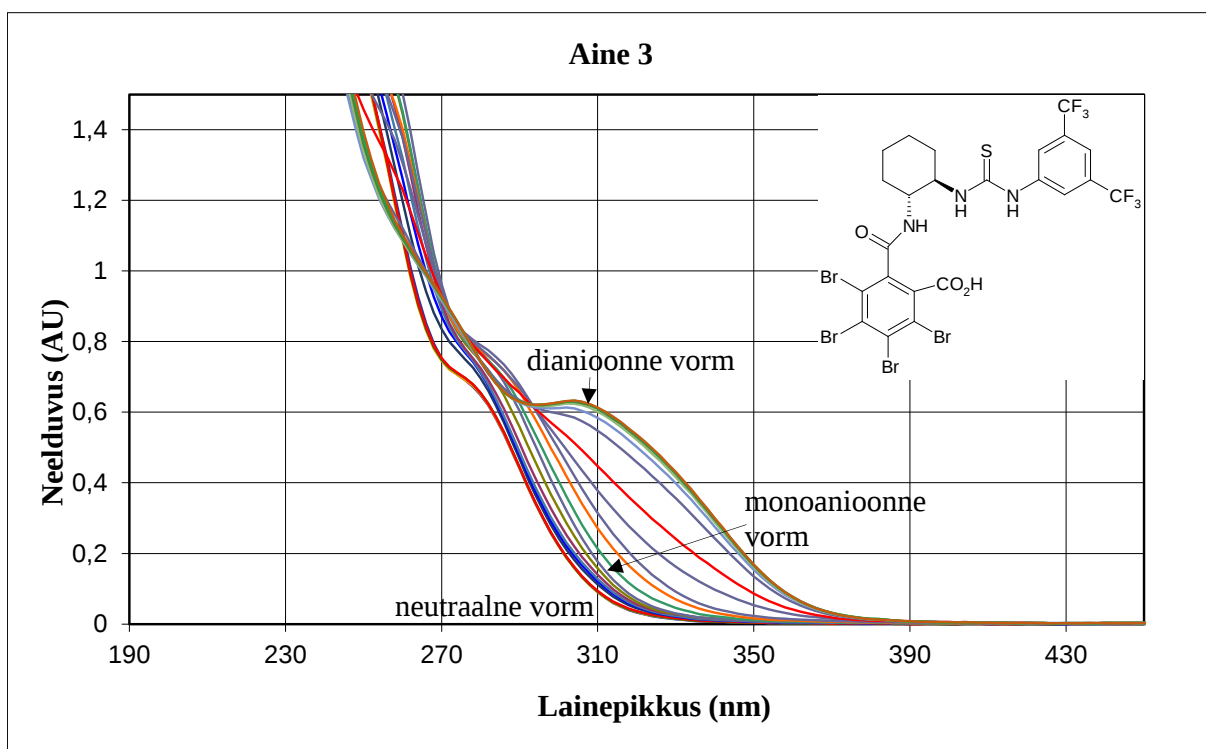
- [1] P. Atkins, L. Jones, Chemical Principles: The Quest for Insight, W. H. Freeman, New York, 2007.
- [2] F.A. Carey, R.M. Giuliano, Organic Chemistry, McGraw-Hill, Cambridge, 2011.
- [3] A. Kütt, I. Leito, I. Kaljurand, L. Sooväli, V.M. Vlasov, L.M. Yagupolskii, I.A. Koppel, A Comprehensive Self-Consistent Spectrophotometric Acidity Scale of Neutral Brønsted Acids in Acetonitrile, *J. Org. Chem.* 71 (2006) 2829–2838. doi:10.1021/jo060031y.
- [4] J.F. Coetzee, Ionic Reactions in Acetonitrile, in: A.S. Jr, R.W. Taft (Eds.), *Prog. Phys. Org. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc., 1967: pp. 45–92. doi:10.1002/9780470171837.ch2.
- [5] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2011.
- [6] D.A. Skoog, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Thomson-Brooks/Cole, Belmont, 2004.
- [7] Reijenga, A. van Hoof, A. van Loon, Reijenga, Development of Methods for the Determination of pK_a Values, *Anal. Chem. Insights.* (2013) 53. doi:10.4137/ACI.S12304.
- [8] A. Trummal, L. Lipping, I. Kaljurand, I.A. Koppel, I. Leito, Acidity of Strong Acids in Water and Dimethyl Sulfoxide, *J. Phys. Chem. A.* 120 (2016) 3663–3669. doi:10.1021/acs.jpca.6b02253.
- [9] I. Kaljurand, T. Rodima, A. Pihl, V. Mäemets, I. Leito, I.A. Koppel, M. Mishima, Acid–Base Equilibria in Nonpolar Media. 4. Extension of the Self-Consistent Basicity Scale in THF Medium. Gas-Phase Basicities of Phosphazenes, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 9988–9993. doi:10.1021/jo034537h.
- [10] I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I.A. Koppel, Extension of the Self-Consistent Spectrophotometric Basicity Scale in Acetonitrile to a Full Span of 28 p K_a Units: Unification of Different Basicity Scales, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 1019–1028. doi:10.1021/jo048252w.
- [11] B.G. Cox, *Acids and Bases: Solvent Effects on Acid-Base Strength*, OUP Oxford, Oxford, 2013.
- [12] P. Wiczling, M.J. Markuszewski, R. Kaliszan, Determination of p K_a by pH Gradient Reversed-Phase HPLC, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3069–3077. doi:10.1021/ac049807q.
- [13] E. Fuguet, C. Ràfols, E. Bosch, M. Rosés, Fast high-throughput method for the determination of acidity constants by capillary electrophoresis: I. Monoprotic weak acids and bases, *J. Chromatogr. A.* 1216 (2009) 3646–3651. doi:10.1016/j.chroma.2008.12.090.
- [14] G.S. Wilson, R.P. Buck, S. Rondinini, A.K. Covington, F.G.K. Baucke, C.M.A. Brett, M.F. Camões, M.J.T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, others, Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures, (2002). <https://kuscholarworks.ku.edu/handle/1808/8412> viimati alla laetud 26.02.2017..
- [15] J.-L. Abboud, R. Notari, Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 645–718.
- [16] F.G. Bordwell, Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 456–463. doi:10.1021/ar00156a004.
- [17] E.V. Anslyn, D.A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, 2006.
- [18] N.S. Isaacs, *Physical organic chemistry*, Longman Scientific & Technical, Harlow, 1995.
- [19] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, OUP Oxford, Oxford, 2007.
- [20] D. Kampen, C.M. Reisinger, B. List, Chiral Brønsted Acids for Asymmetric Organocatalysis, in: B. List (Ed.), *Asymmetric Organocatalysis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009: pp. 395–456. doi:10.1007/128_2009_1.

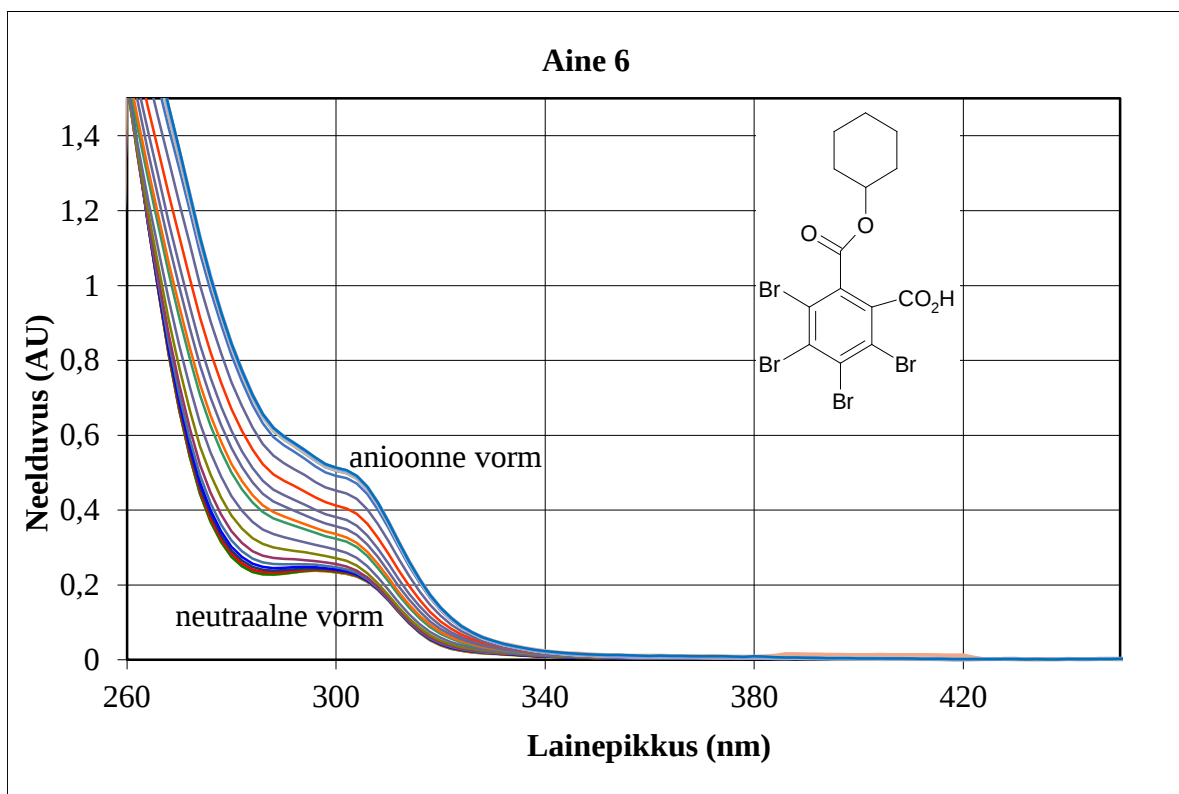
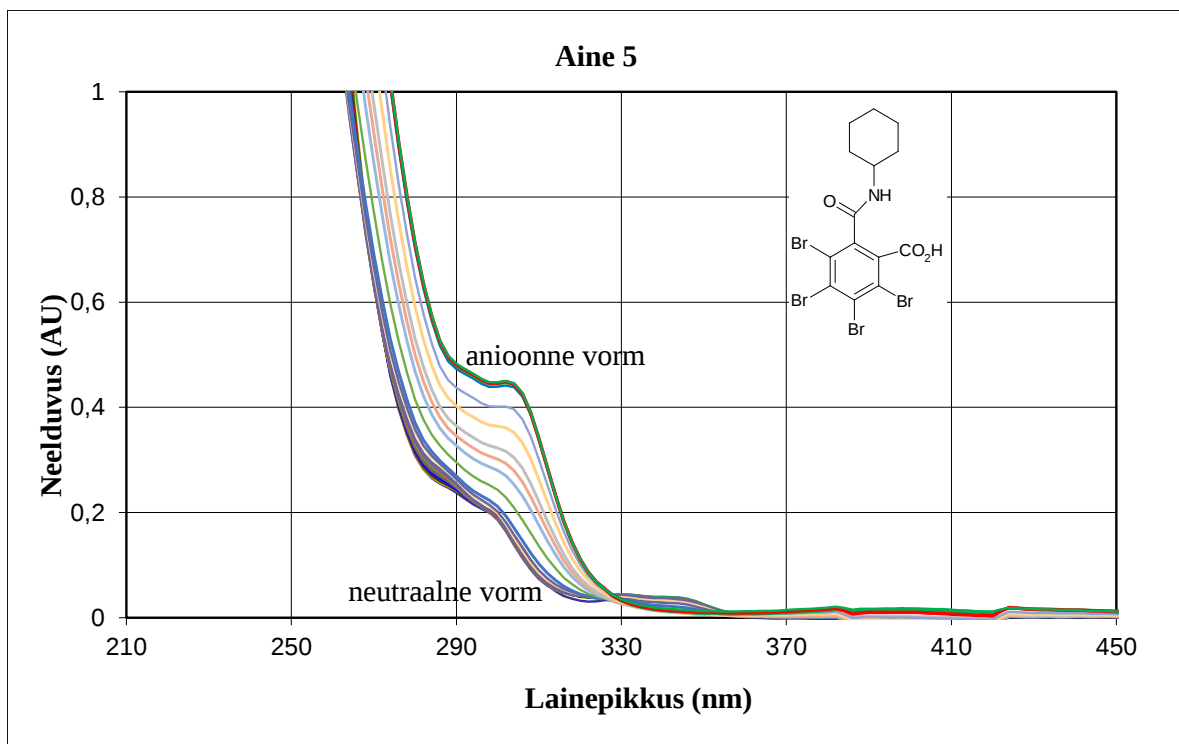
- [21] K. Kaupmees, N. Tolstoluzhsky, S. Raja, M. Rueping, I. Leito, On the Acidity and Reactivity of Highly Effective Chiral Brønsted Acid Catalysts: Establishment of an Acidity Scale, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 11569–11572. doi:10.1002/anie.201303605.
- [22] M. Terada, Binaphthol-derived phosphoric acid as a versatile catalyst for enantioselective carbon–carbon bond forming reactions, *Chem. Commun.* (2008) 4097–4112. doi:10.1039/B807577H.
- [23] C. Min, N. Mittal, D.X. Sun, D. Seidel, Conjugate-Base-Stabilized Brønsted Acids as Asymmetric Catalysts: Enantioselective Povarov Reactions with Secondary Aromatic Amines, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 14084–14088. doi:10.1002/anie.201308196.
- [24] C.H. Cheon, H. Yamamoto, A Brønsted Acid Catalyst for the Enantioselective Protonation Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9246–9247. doi:10.1021/ja8041542.
- [25] T. Akiyama, J. Itoh, K. Fuchibe, Recent Progress in Chiral Brønsted Acid Catalysis, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 999–1010. doi:10.1002/adsc.200606074.
- [26] N. Mittal, D.X. Sun, D. Seidel, Conjugate-Base-Stabilized Brønsted Acids: Catalytic Enantioselective Pictet–Spengler Reactions with Unmodified Tryptamine, *Org. Lett.* 16 (2014) 1012–1015. doi:10.1021/ol403773a.
- [27] B. Cornils, W.A. Herrmann, M. Muhler, C.-H. Wong, *Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia*, Wiley, Weinheim, 2007.
- [28] A. Kütt, V. Movchun, T. Rodima, T. Dansauer, E.B. Rusanov, I. Leito, I. Kaljurand, J. Koppel, V. Pihl, I. Koppel, G. Ovsjannikov, L. Toom, M. Mishima, M. Medebielle, E. Lork, G.-V. Röschenthaler, I.A. Koppel, A.A. Kolomeitsev, Pentakis(trifluoromethyl)phenyl, a Sterically Crowded and Electron-withdrawing Group: Synthesis and Acidity of Pentakis(trifluoromethyl)benzene, -toluene, -phenol, and -aniline, *J. Org. Chem.* 73 (2008) 2607–2620. doi:10.1021/jo702513w.
- [29] W.J. Hehre, *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, Wavefunction, Irvine, 2003.
- [30] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J. Cheminformatics.* 4 (2012) 17. doi:10.1186/1758-2946-4-17.
- [31] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, W.M. Skiff, UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10024–10035. doi:10.1021/ja00051a040.

8. Lisad

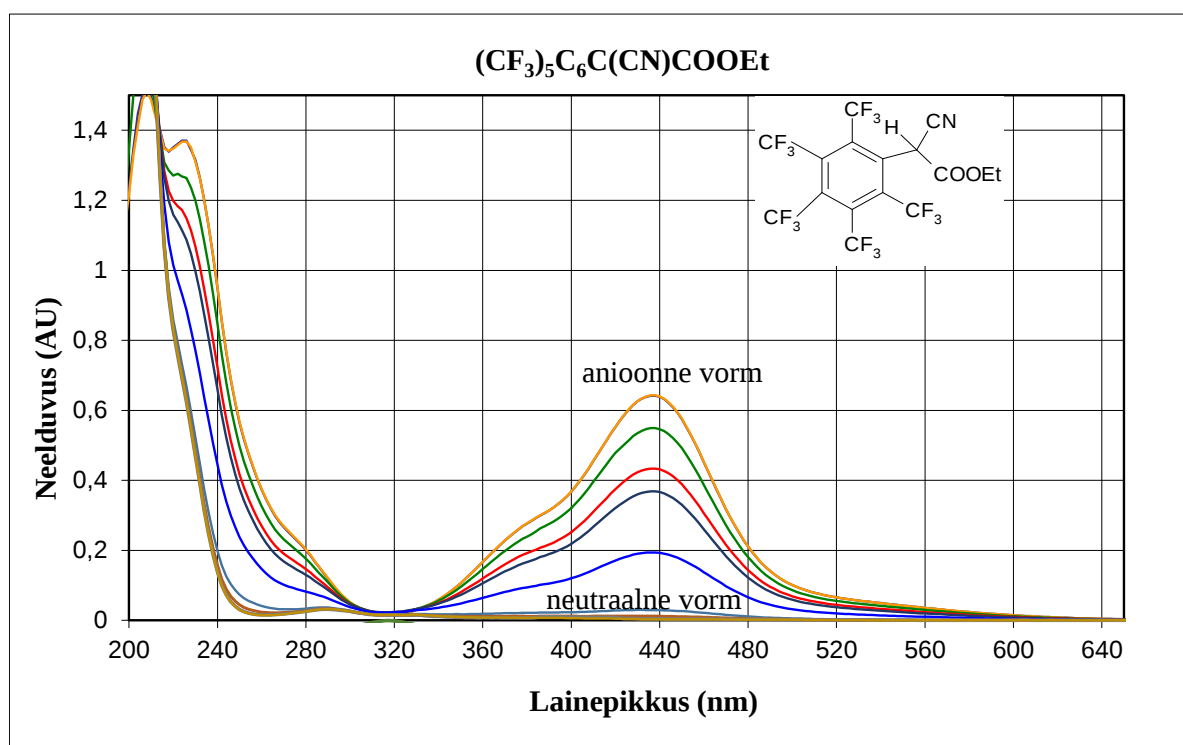
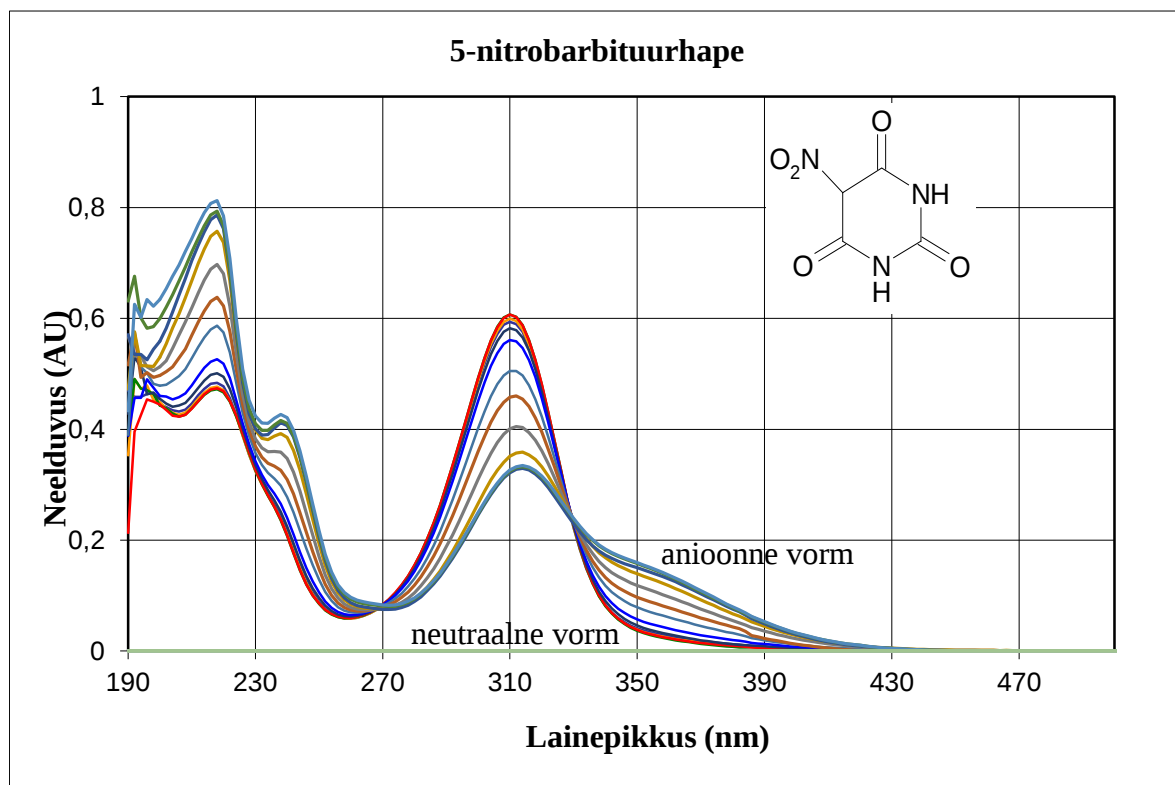
Lisa 1. Happeliste katalüsaatorite ja nendele sarnanevate struktuuride tiitrimiste UV-Vis spektrid.

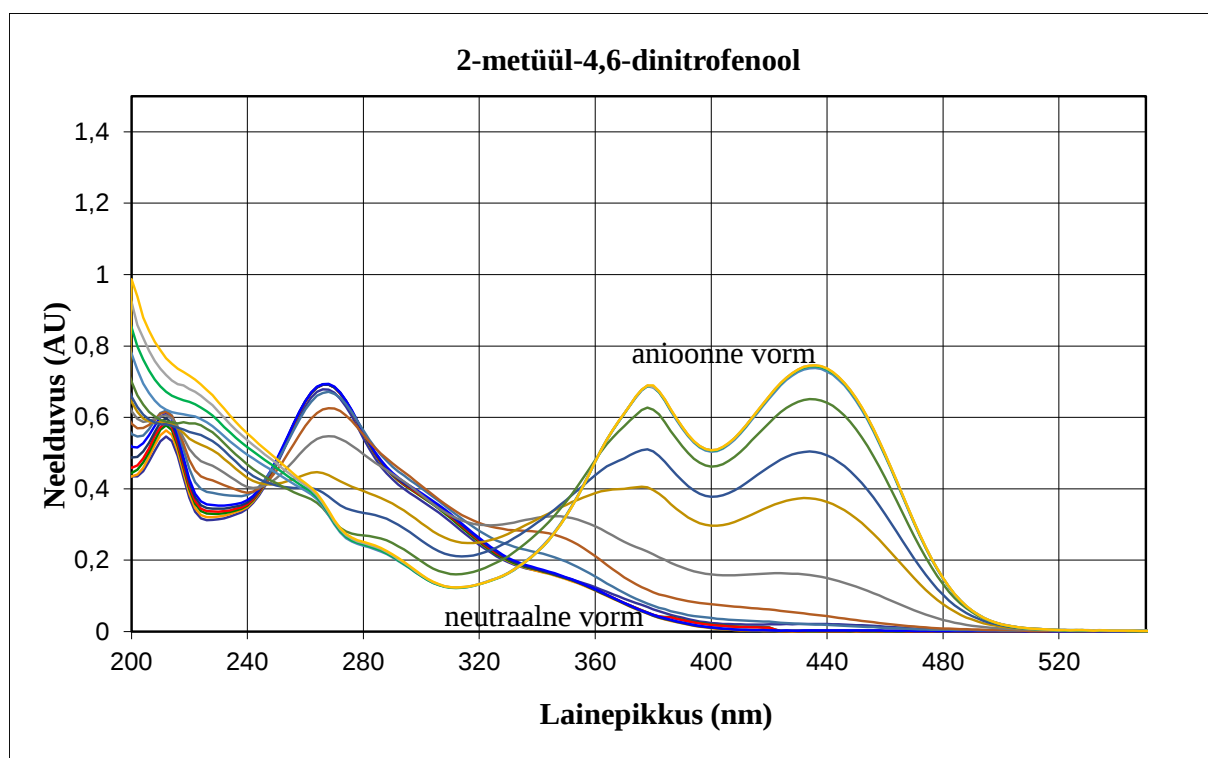






Lisa 2. Potentsiaalsete referentshapete tiitrimiste UV-Vis spektrid.





INFOLEHT

Mõnede katalüsaatorite ja neile lähedaste ainete happelisuse uurimine atsetonitriilis

Käesolevas töös määrati 9 happe pK_a väärtused atsetonitriilis. Määrati 3 katalüsaatori (asendajatega bensoehapped), 3 katalüsaatoritele sarnanevatele struktuuride ja 3 potentsiaalse referentshapete happelisus, et täiendada pK_a väärtuste skaalat atsetonitriilis. 3 potentsiaalsest referentshapest kasutati ühte ka katalüsaatorite pK_a väärtuste määramiseks. Happelisus määrati suhtelisel UV-Vis spektrofotomeetrilisel viisil veevabas keskkonnas. Tulemustest selgub, et happelised katalüsaatorid on tunduvalt happelisemad kui tavalised karboksüülhapped (näiteks bensoe- või äädikhape). Kõrge happelisus on tingitud elektronegatiivsetest asendajatest, sisemolekulaarsest vesiniksidemest anioonist ja karboksüülrühma välja pööramisest aromaatsse tuuma tasandist.

Märksõnad: pK_a , atsetonitriil, UV-Vis spektromeetria, katalüsaatorid, asendatud bensoehapped

Studying the acidities of some catalysts and resembling compounds in acetonitrile

The pK_a values of 9 acids have been determined in acetonitrile. Out of them three were catalysts (substituted benzoic acids), three were compounds structurally related to the catalysts and three were potential reference compounds for supplementing the equilibrium acidity scale in acetonitrile. Acidity measurements were carried out under anhydrous conditions using the UV-Vis spectrophotometric method. The acid catalysts were found to be significantly more acidic than simple carboxylic acids (for example benzoic acid and acetic acid). The factors leading to high acidity are electronegative substituents, intramolecular hydrogen bond in the anions and out-of-plane twist of the carboxylic group.

Keywords: pK_a , acetonitrile, UV-Vis spectrometry, catalysts, substituted benzoic acids

CERCS: P300 Analüütiline keemia / Analytical Chemistry

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Helmi Ulrika Kirm

1. Annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Mõnede katalüsaatorite ja neile sarnaste struktuuride happelisuse uurimine atsetonitriilis, mille juhendajad on Prof Ivo Leito ja M.Sc. Märt Lõkov,

1.1reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **23.05.2019** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **23.05.2017**