

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Keemia instituut

Ida Rahu

***IN SITU* GENEREERITUD MOLEKULAARSE BROOMI
TEKKEREAKTSIONI UURIMINE**

Bakalaureusetöö

Juhendaja: Ott Kekišev, MSc

Tartu 2014

Sisukord

Kasutatud lühendid.....	4
1 Sissejuhatus.....	5
2 Kirjanduse ülevaade.....	6
2.1 Broomi iseloomustus.....	6
2.2 Broomi peamised saamismeetodid.....	6
2.3 Broomimisreaktsioonide läbiviimise võimalused.....	8
2.4 Nitraationide oksüdeerivad omadused.....	11
2.5 Solvendi mõju redoksreaktsioonile.....	12
2.6 Redokstiitrimine.....	13
2.6.1 Jodomeetria.....	14
3 Eksperimentaalne osa.....	16
3.1 Kasutatavate ainete füüsikalised konstandid.....	16
3.2 Solventide omadused.....	17
3.3 Kasutatavad reagentid ja solventid.....	17
3.4 Üldise reaktsioonimehhanismi määramine.....	18
3.5 Reaktsiooni uurimine jodomeetrilise tiitrimisega.....	18
3.5.1 Meetodika valideerimine.....	19
3.5.2 Proovide tiitrimine.....	20
3.6 Solventide mõju uurimine.....	20
4 Tulemused.....	22
4.1 Redoksreaktsiooni toimumise kinnitamine.....	22
4.2 Jodomeetrilise tiitrimise tulemused.....	22
4.3 Solventide mõju reaktsioonile.....	26
5 Tulemuste arutelu.....	27
5.1 <i>In situ</i> genereeritud molekulaarse broomi tekkemehhanism.....	27
5.2 Jodomeetrilise tiitrimise sobivus arvestades antud töö eesmäärke.....	27
5.3 Reaktsioonil tekkivate ainete määramine jodomeetrilise tiitrimisega.....	28
5.4 Solvendiefekt reaktsioonile.....	30
6 Kokkuvõte.....	32
7 Tänuavaldused.....	33
8 Kasutatud kirjanduse loetelu.....	34

9	Summary	36
10	Lisad	38
10.1	Broomi omadused	38
10.2	Lämmastikuühendite oksüdeerivad omadused happelises keskkonnas	39
10.3	Büreti kalibreerimise tulemused	40
10.4	Titrandi täpse kontsentratsiooni määramine	42
10.5	⁸¹ Br TMR spektrid	43
10.6	Broomi genereerimine erinevates solventides	45

Kasutatud lühendid

Alk	alkaan
alkOH	alkohol
AN	aktseptornumber
Aq	solvateeritud vee poolt
Ats	atsetoon
Bz	benseen
Chl	kloroform
DN	doonornumber
Eth	eeter
EtOH	etanool
G	gaasiline
Hüd	hüdraat
Kt	keemistemperatuur
L	vedel
Lag	laguneb
M	molekulmass
NBS	N-bromosuktsiinimiid
OA	oksüdatsiooniaste
S	solvent
S	tahke
St	sulamistemperatuur
TMR	tuumamagnetresonants
Vv	veevaba
ϵ	dielektriline konstant
M	dipoolmoment

1 Sissejuhatus

Broomitud orgaanilised ühendid leiavad järjest enam kasutust. Tegemist on hinnatud ainetega materjalide tulekindluse tõstmiseks. Samuti on need kasutusel nii pestitsiidide, ravimite kui ka mitmete spetsiifiliste kemikaalidena [1,2].

Peamiseks broomitud orgaaniliste ühendite tootmisviisiks on ainete töötlemine molekulaarse broomiga. Kahjuks on aga molekulaarse broomi kasutamisel reaktsioonides suured puudused. Broom on mürgine kemikaal. Sissehingamisel või allaneelamisel põhjustab see hingamisteede ja seedeelundkonna kahjustusi, mis võivad lõppeda surmaga. Kokkupuutel nahaga tekitab haavandeid. Samuti on broom ohtlik keskkonnale, mistõttu tuleb selle käitlemisel täita rangeid ohutusmeetmeid [3,4].

Üha enam otsitakse rohelisemaid meetodeid broomimiseks [2]. Seetõttu võeti antud töös vaatluse alla üks broomi *in situ* genereerimise reaktsioon. Sellest on eelnevalt teada, et reaktsiooniseguga, milles on KNO_3 ning AlBr_3 , on võimalik sulfolaanis broomida aktiveeritud aromaatsed tuumi [5,6].

Kuna senised uuringud on keskendunud kindlale broomimisreaktsioonile, siis antud töös püütakse avada broomimiseks vajaliku broomi tekkemehhanismi, ning seeläbi mõista, kas antud meetod ja reagentide kasutamine oleks võimalik ka teiste ühendite broomimiseks. Samuti on eesmärgiks reaktsiooniks sobivate solventide leidmine. Selleks tehti töö autori poolt järgmised uuringud:

- tehti katseid selgitamaks välja, kas broomimiseks vajalik broom tekib molekulaarsel kujul redoksreaktsiooni tagajärjel;
- uuriti jodomeetrilise tiitrimisega, millised ühendid reaktsiooni käigus tekivad. Selleks teostati meetodika valideerimine ning tiitriti erinevate ainekogustega proove;
- uuriti solvendiefekti reaktsioonile. Viidi läbi kvalitatiivne uuring, kus varieeriti reaktsioonis kasutatavaid lahusteid, ja mõõdeti ^{81}Br tuumamagnetresonantspektreid (TMR spektreid) vees ja sulfolaan-vesi lahuses.

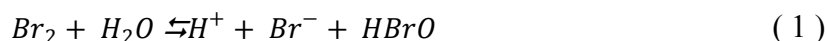
2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Broomi iseloomustus

Broom on ainus toatemperatuuril vedel mittemetall. Sel on punakaspruun värvus ning terav lõhn. Broom aurustub kergesti, andes oranži gaasi. Broomi sulamistemperatuur (st) on $-7,2$ °C, keemistemperatuur (kt) $58,7$ °C [4].

Broom seguneb paljude orgaaniliste lahustitega igas vahekorras. Vees on selle lahustuvus aga võrdlemisi väike (20 °C juures $35,8$ g/l)[4].

Vesilahustes toimub osaline broomi hüdroolüüs [4].



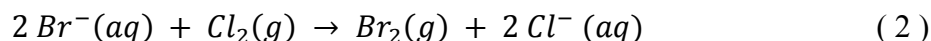
Broom on väga reaktiivne aine: tugev oksüdeerija. Br_2 reageerib leelistega, kus reaktsiooni käigus tekivad sõltuvalt temperatuurist Br^- ja BrO^- (madalamatel temperatuuridel) või Br^- ja BrO_3^- (kõrgematel temperatuuridel). Hapetega broom ei reageeri. Mitmed metallid reageerivad broomiga tormiliselt juba toatemperatuuril. Sageli tekib selle tagajärjel metallipinnale soola(de)st kaitsekiht, mis takistab edasist reaktsiooni kulgu. Orgaaniliste ainete reageerimisel on iseloomulikuks broomi liitumine kordsetele sidemetele ning vesiniku asendamine ühendites (katalüsaatori manulusel või valguse toimel) [4].

Broomi kasutatakse paljude orgaaniliste ühendite sünteesimiseks, sest reaktsioone broomi ja orgaaniliste ainete vahel on suhteliselt kerge läbi viia, mistõttu on võimalik teostada keerukaid orgaanilisi sünteesi [1].

2.2 Broomi peamised saamismeetodid

Tööstuslikult toodetakse broomi peamiselt mere- ja soolajärvede veest. Samuti kasutatakse toorainena ka kaaliumväetiste tootmisel tekkivaid soolalahuseid. Esmalt kontsentreeritakse ja kuumutatakse neid bromiidioone sisaldavaid lahuseid. Kui lahused on aluselised, siis neid

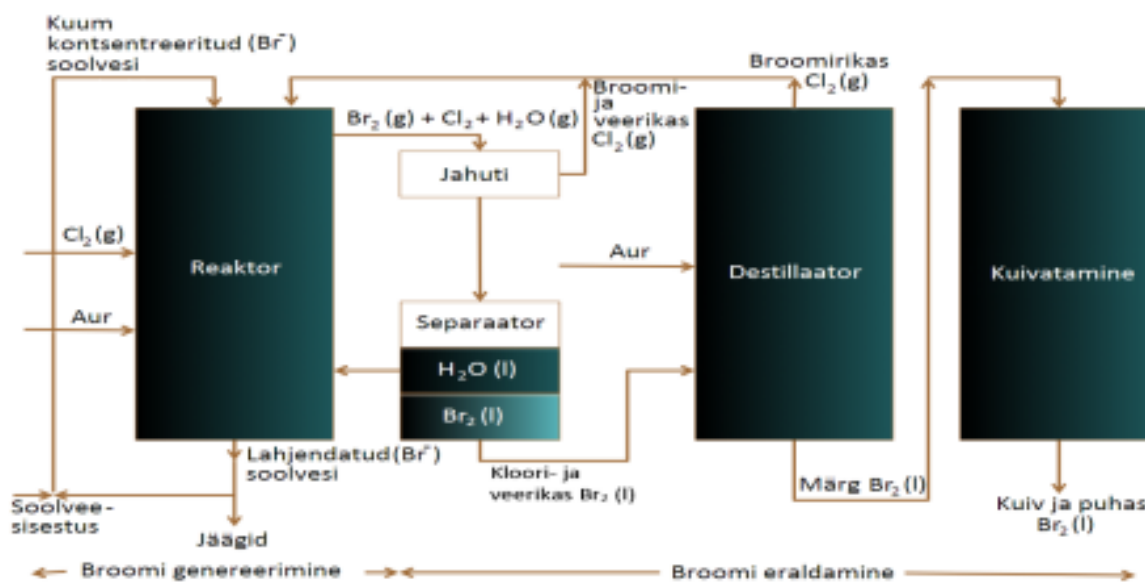
hapestatakse väävelhappega kuni pH-ni 2,5 – 3,0 [4]. Seejärel juhitakse need reaktorisse, kus toimub redoksreaktsioon bromiidioonide ja gaasilise kloori vahel [7].



Reaktor on täidetud inertsetest ainetest plaatide või ketastega, et suurendada lahuse ja gaasi kokkupuutepinda [7].

Kogu reaktsiooni vältel peab segu kuumutama. Seda tehakse veeauruga, mis peale temperatuuri hoidmise aitab ka broomi lahusest eraldada, kandes broomiaure endaga kaasa. Gaasiline segu, mis sisaldab broomiaure, kloori jääke ning veeauru, tõuseb reaktori ülaossa, kust see juhitakse jahutisse. Soolvesi, mis koguneb reaktori alaosas, juhitakse uude reaktsioonitsükli või eemaldatakse protsessist [7].

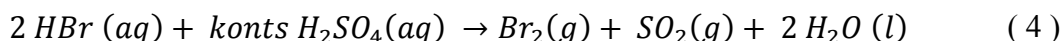
Jahutisse jõudnud gaaside segu esmalt kondenseeritakse. Seda tehakse temperatuuril, mil broom kondenseerub, kuid kloor mitte. Gaasiline kloor suunatakse tagasi reaktorisse, broomi ja vee segu aga separaatorisse. Separatooris moodustub kaks kihti: alumine, suurema tihedusega kiht on peamiselt broom, ülemine aga sisaldab vett ning vähesel määral selles lahustunud kloori ja broomi. Veeikiht juhitakse tagasi reaktsiooninõusse, broomikihti aga destilleeritakse ja kuivatatakse, et eemaldada vesi ja viimased kloori jäägid. Kuivatamine toimub märja broomi töötlemisel kontsentreeritud väävelhappega [7].



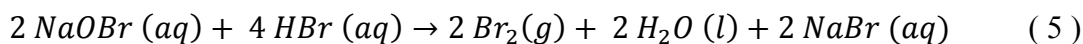
Joonis 1 Broomi tööstuslik tootmine [7]

Tänapäeval kasutatakse protsessi kiirendamiseks üha enam vaakumtehnikat, mis võimaldab broomi genereerida ja destilleerida ühe etapina [7].

Laboratoorselt broomi peaaegu ei toodeta, kuna see on kaubanduslikult kergesti kättesaadav ning aine säilib kaua. Mõnikord on see aga siiski vajalik. Väikeste broomikoguste saamiseks kasutatakse naatriumbromiidi ning kontsentreeritud väävelhapet. Reaktsiooni esimeses etapis moodustub gaasiline vesinikbromiid, millest osa reageerib väävelhappe toimel edasi, andes broomi ja vääveldioksiidi. Selline broomi tootmise meetod ei sobi aga juhul, kui lahuses on ka vastavad kloriidid või fluoriidid [8].

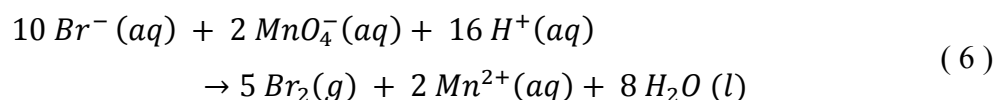


Samuti kasutatakse broomi saamiseks lahjendatud vesinikbromiidhappe reaktsiooni naatriumhüpobromitiga [4].



Tegu on disproportsioneerumisreaktsiooniga, kus broom esineb nii oksüdeerija kui ka redutseerijana.

Lisaks võib broomi saada ka tugevate oksüdeerijate, nagu kaaliumpermanganaadi ja mangaandioksiidi, reaktsioonil bromiidioone sisaldavate lahustega happelises keskkonnas [4,9].



2.3 Broomimisreaktsioonide läbiviimise võimalused

Üha enam kasvab nõudlus broomitud toodete järele. Paljud kaubanduslikult tähtsad herbitsiidid, pestitsiidid, tuletõkkevahendid ja teised uued materjalid sisaldavad bromofunktsionaalrühmadega aineid. Broomi ühendid on ka olulised orgaanilise sünteese ehituskivid. Mitmetes reaktsioonides, nagu Hecki, Stille-Suzuki ja Sonogashira kondensatsioonireaktsioonides, on haliidid vajalikud, et saada C-C sidemeid [1,2,4,10].

Molekulaarse broomi kasutamine on traditsiooniline broomimise meetod. Samas on aga selge, et selle kasutamisel on mitmeid miinuseid. Näiteks tuleb hoolikalt jälgida reaktsioonisegu temperatuuri ning lisatavaid broomi koguseid, et vältida soovimatuid

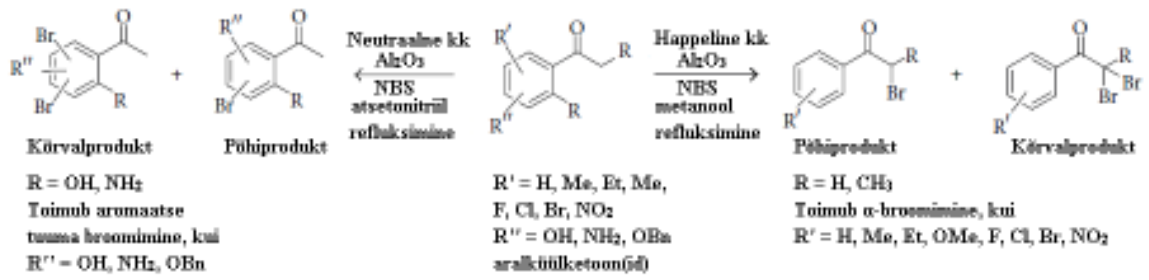
kõrvalreaktsioone. Lisaks sellele on broom mürgine ja söövitav, ning seepärast on see ebameeldiv aine, millega töötada[4,10].

Üha enam püütakse leida keskkonnasäästlikumaid ja pehmemaid meetodeid broomimiseks. Alternatiivsete reagentidena on kasutust leidnud mitmed tahked ammooniumtribromiidid, nagu Bu_4NBr_3 , Me_4NBr_3 , 2,4-diamino-1,3-tiasoolhüdrobromiid, PyHBr_3 , 1,2-dipüridiiniumditribromiidetaan (DPTBE), fenüültrimetüülammooniumtribromiid. Samuti kasutatakse meetodit, kus broom genereeritakse *in situ* reaktsioonisegus vesinikbromiidist ja broomiididest oksüdeerides. Levinuimad bromiidide ja oksüdeerijate kombinatsioonid on: $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Et}_4\text{NBr}$, oksoon/HBr, oksoon/NaBr, $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr}$, t-BuOOH – HBr, $\text{NaBrO}_3 - \text{NaBr}$, tseerium(IV)ammooniumnitraat jne. Kõikides neis reaktsioonides on vajalik kasutada binaarset solvendisüsteemi (orgaanilise lahusti ja vee segu). Samuti võib probleemiks olla reaktiivsemate funktsionaalrühmade soovimatu oksüdeerumine [10].

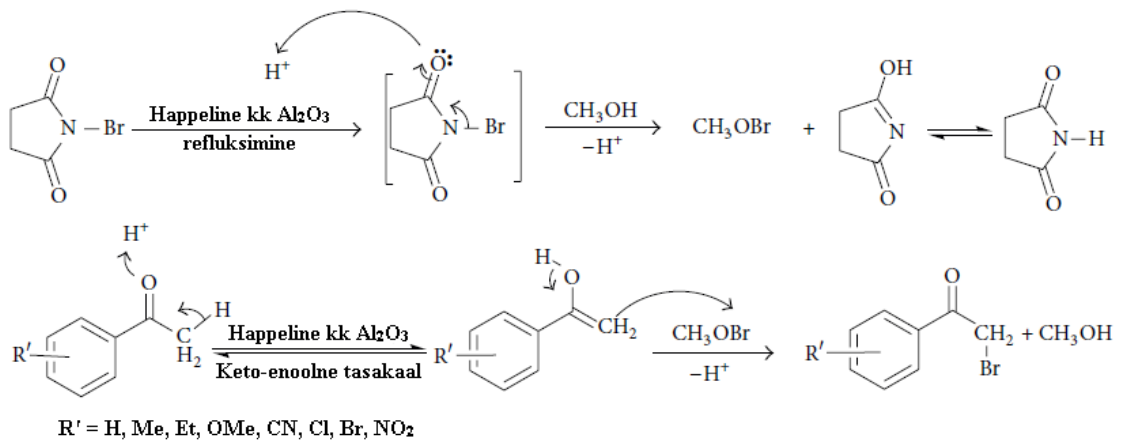
In situ broomimismeetoditest on orgaanilises sünteesis ükslevinumaid N-bromosuktsiinimidi (NBS) kasutamine. See on laialdaselt kättesaadav ning populaarne broomimis- ja oksüdeerimisreagent. NBS võeti kasutusele karbonüülühendite α -broomimiseks, kasutades seejuures radikaalset initsiaatorit, nagu asobisisobutüronitriil (AIBN) või dibensoüülperoksiid (BPO). Hiljem leiti, et NBS-i reaktiivsust saab mõjutada ioonvedelike, valgus- ja helilainetega, solvendivabade reaktsioonitingimustega ja mitmete katalüsaatoritega, näiteks $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, NH_4Oac , silikageel, FeCl_3 , Amberlyst-15 jne [11].

NBS-i kasutatakse ka aromaatses tuuma broomimisel. Kui muidu reageerivad aktiveeritud aromaatsed tuumad elektrofiilidega tormiliselt, ning selektiivuse saavutamine on äärmiselt raske, broomimine toimub nii para- kui ka ortoasendites, siis NBS-iga on võimalik õigete katalüsaatorite ning katsetingimuste valikuga saavutada suurepärane regioselektiivsus aromaatses tuuma monobroomimisel [11].

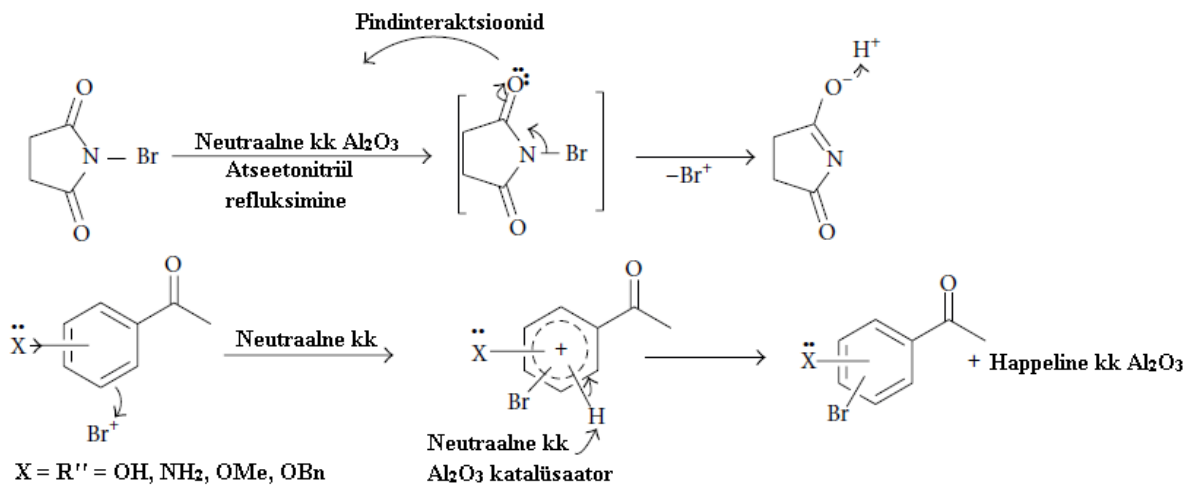
Näiteks kasutades Al_2O_3 -i katalüsaatorina ning muutes reaktsioonitingimusi, on võimalik läbi viia nii α -broomimist kui ka tuuma broomimist (joonised 2, 3 ja 4) [**Error! Unknown switch argument.**].



Joonis 2 Substraatsuunatud regioselectiivne monobroomitud aralküülketoonide süntees [11]



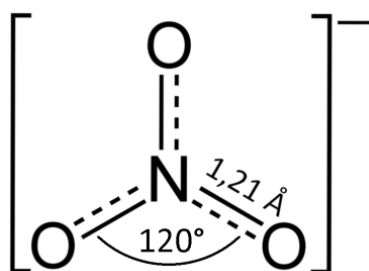
Joonis 3 Võimalik α -broomimismehhanism [11]



Joonis 4 Võimalik aromaatses tuuma bromimismehhanism [11]

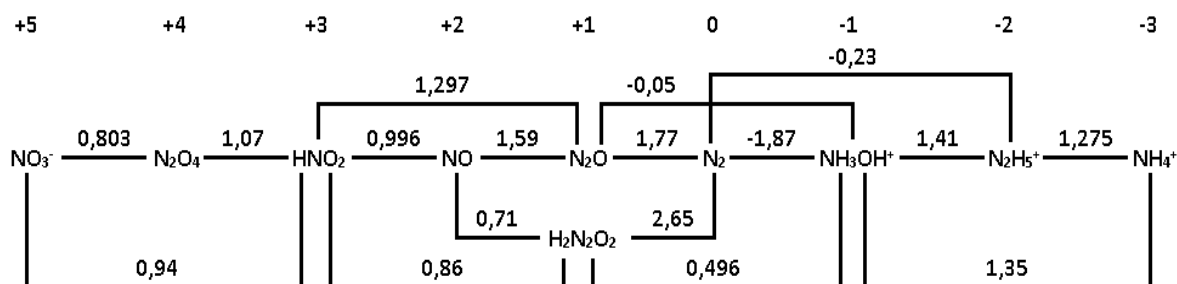
2.4 Nitraatioonide oksüdeerivad omadused

Nitraatioon (NO_3^-) on tasapinnalise kolmnurga kujuline. Lämmastiku aatom on antud ühendis sp^2 -hübridisatsioonis, mistõttu nurk $\angle\text{ONO} = 120^\circ$ ja kaugus lämmastiku ning hapniku aatomi vahel on 1,21 Å (vt joonis 5). Lämmastik on nitraatioonis oma kõrgeima võimaliku oksüdatsiooniastmega V. Peamiseks nitraatiooniallikaks on lämmastikhape (HNO_3) [12].



Joonis 5 Nitraatioon [12]

Standardpotentsiaali järgi on NO_3^- -ioon mõõdukalt tugev oksüdeerija. Üldiselt on aga reaktsioonid lahjendatud lahustes aeglased. Seda seetõttu, et lahjas lahuses on NO_3^- täielikult deprotoneeritud, ning hapnikuaatomi protoneerumine soodustab lämmastik-hapnik sideme lagunemist. Kontsentreeritud HNO_3 puhul, milles NO_3^- on juba protoneeritud, toimuvad reaktsioonid tormilisemalt. Ka termodünaamiliselt tugevneb nitraatioonide oksüdeeriv võime madalate pH väärtuste juures [13].



Joonis 6 Lämmastiku Latimeri diagramm happelises keskkonnas [14]

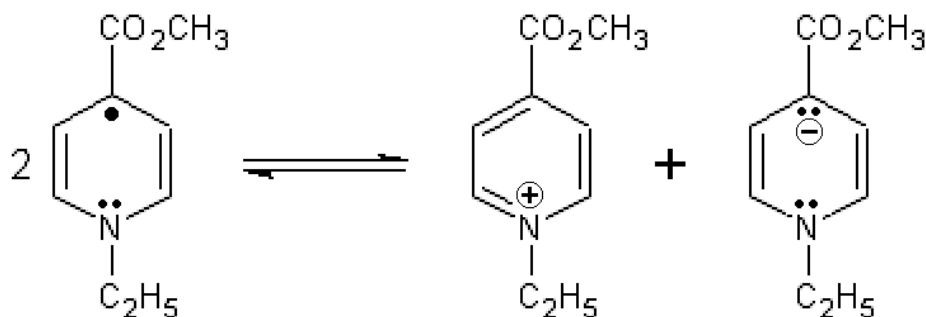
NO_3^- -ioonide redutseerumisel on harva vaid üks saadus. See on tingitud asjaolust, et lämmastikul on mitmeid madalama oksüdatsiooniastmega ühendeid (vt tabel 1). Millise oksüdatsiooniastmega on produkt, sõltub redutseerija tugevusest ning lahuse (happe) kontsentratsioonist. Tugevate redutseerijate korral võib lämmastik saavutada isegi oma madalaima oksüdatsiooniastme –III [12,13].

Tabel 1 Lämmastikuühendid [13]

Lämmastiku OA ühendis	Keemiline valem	Iseloomustus
V	NO_3^-	Väga nõrk alus; oksüdeerija
IV	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2$	Värvusetu vedelik / pruunikas reaktiivne gaas
III	NO_2^-	Nõrk alus; käitub nii oksüdeerija kui redutseerijana
II	NO	Värvusetu väga reaktiivne gaas
I	N_2O	Värvusetu vähereaktiivne gaas
0	N_2	Värvusetu vähereaktiivne gaas
-III	NH_4^+	Nõrgalt happeline kation, reageerib Brønsted'i alustega

2.5 Solvendi mõju redoksreaktsioonile

Redoksreaktsioonid on enamasti tasakaalulised protsessid, mis sisaldavad elektroni ülekannet redutseerijalt oksüdeerijale. Lisaks teistele asjaoludele sõltub reaktsiooni tasakaal tugevalt ühendite solvateeritusest [15].



Joonis 7 Näide elektroni ülekandega reaktsioonist, mille abil on võimalik uurida solvendi mõju ülekande tasakaalule [15]

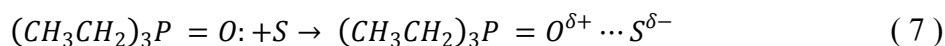
Tabel 2 Näide solvendi mõjust elektroni ülekande tasakaalule joonisel 7 oleva reaktsiooni põhjal [15]

Solvent	$K = \frac{[\text{Ioonpaar}]}{[\text{Radikaal}]}$
Dimetüülformamiid	$4 \cdot 10^{-13}$
Atsetonitriil	10^{-13}
Etanool	10^{-8}
Formamiid	10^{-6}
Vesi	$5 \cdot 10^{-5}$

Mida polaarsem solvent, seda eelistatum on ionpaaride olemasolu, kuna polaarsetes lahustites on laengutega ühendid paremini solvateeritud kui neutraalsed [15].

Ioonide kontsentratsioon lahuses on otseses sõltuvuses lahusti dielektrilise konstandiga (ϵ). Kõrge dielektriline konstantsoodustab laengute eraldumist. Sellistes solventides on ioonid teineteisest lahutatud. Näiteks veesei moodustu kunagi NaCl-i ionpaari, vaid osakesed esinevad alati dissotseerununa Na^+ - ja Cl^- -ioonidena [15].

Lisaks polaarsusele on olulisteks solvendi mõju kirjeldavateks parameetriteks ka aktseptor- ja doonornumbrid. Aktseptornumber (AN) on Lewise happelisuse kvantitatiivne suurus [16]. Seda mõõdetakse TMR spektroskoopia abil, uurides fosfori keemilist nihet ^{31}P spektris trietüülfosfiinoksiidi ja uuritava lahusti (S) vahelise kompleksi moodustumisel (võrrand 7) [17].



Skaala on vahemikus 0 – 100, AN=0 kuulub heksaanile ja AN=100 kuulub SbCl_5 . Mida suurem on aktseptornumber, seda tugevam Lewise hape on solvent, ning seega ka parem elektronpaari aktseptor [17].

Doonornumber (DN) on Lewise aluseliseuse kvantitatiivne mõõde [16]. See on entalpiamuut valitud referentshappe (Gutmanni skaalal SbCl_5) ja solvendi molekuli vahelise kompleksi moodustumisel (võrrand 8) [17].



Mida suurem on doonornumber, seda tugevam Lewise alus on lahusti [17].

2.6 Redokstiitrimine

Tiitrimine on analüüsimeetod elementide/ioonide/ainete kvantitatiivseks määramiseks, mis põhineb uuritava aine (analüüt) reaktsioonil kindla kontsentratsiooniga ainega (titrant). Redokstiitrimine on tiitrimine, kus analüüdi ja titrandi vahel toimub kindla stöhhhiomeetriaga redoksreaktsioon. Reaktsiooni lõpp-punkti määramiseks on mitmeid meetodeid [18]:

- indikaatorite kasutamine;
- lahuse iseeneslik värvuse muutus ekvivalentsuspunktis (teatud ainete puhul);
- potentsiomeetria.

2.6.1 Jodomeetria

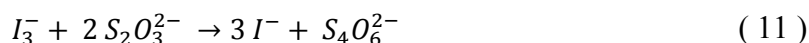
Jodomeetria on üks tähtsamaid redokstiitrimise meetodeid. Jood reageerib kiiresti ja kvantitatiivselt mitmete orgaaniliste ning anorgaaniliste ühenditega. Jodomeetria põhineb reaktsioonil [19]:



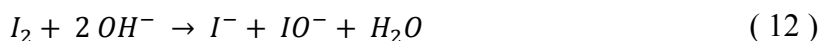
Tänu jodiinioon/jood (trijodiidioon) tasakaalulisele reaktsioonile ja suhteliselt madalale redokspotentsiaalile, saab jodomeetriat kasutada nii redutseerijate (otsene tiitrimine joodiga, mõnikord nimetatakse ka jodimeetriaks) kui ka oksüdeerijate (joodi tiitrimine tiosulfaadiga) kvantitatiivselt hindamiseks [19].

Enamikes otsestes tiitrimistes kasutatakse joodi ja kaaliumjodiidi lahust, ning seega on reaktiiviks trijodiidioon. Tugevad redutseerijad, nagu tina(II)kloriid, väävlishape, vesiniksulfiid ja naatriumtiosulfaat, reageerivad tormiliselt joodiga isegi happelises keskkonnas. Nõrgemad redutseerijad, näiteks arseen(III)- või antimon(III)ioon, reageerivad aga vaid siis, kui keskkond on neutraalne või väga nõrgalt happeline [19].

Oksüdeerija hulga määramiseks kasutatakse aga meetodit, kus kõigepealt genereeritakse jood, ning seejärel tiitritakse seda. Selleks lisatakse oksüdeerija lahusele suures ülehulgas jodiidione sisaldavat lahust. Selle tulemusel oksüdeerija redutseerub ja lahusesse tekib ekvivalentne kogus joodi, mis tiitritakse standardlahusega, milleks on enamasti naatriumtiosulfaadi lahus [19].



Jodomeetriliste tiitrimiste puhul on suurimaks probleemiks lahuste lühike eluiga. See on tingitud sellest, et happelises keskkonnas võib õhuhapnik jodiidione oksüdeerida ning samuti joodi enda ebapüsivusest. Viimane väheneb aga märkimisväärselt, kui lahuses on trijodiidioonid. Meeles tuleb ka pidada, et jodiidioon-jood süsteemi reaktsioonipotentsiaal on pH-st sõltumatu vaid seni, kuni see on madalam kui 8. Kõrgematel pH väärtustel reageerib jood hüdroksiidioonidega, andes jodiidione ja väga ebapüsivaid hüpojoditioone, mis lagunevad jodiid- ja jodaatioonideks [19].



Tiitrimise lõpp-punkti määramiseks on mitmeid mooduseid, kuid jodomeetria puhul on peamiseks kas joodi enda tekkest või kadumisest põhjustatud värvuse muutus või kasutatakse indikaatorina tärklise lahust. Tärklis reageerib joodiga jodiidioonide juuresolekul, andes intensiivse tumesinise kompleksi, mida saab detekteerida juba väga madalatel joodi kontsentratsioonidel (joodi kontsentratsioon $2 \cdot 10^{-5}$ M ja jodiidioonide kontsentratsioon suurem kui $4 \cdot 10^{-4}$ M) [19].

3 Eksperimentaalne osa

3.1 Kasutatavate ainete füüsikalised konstandid

Tabel 3 Kasutatavate ainete füüsikalised konstandid [20,21]

Aine tähistus (CAS number)	M (g/mol)	st (°C)	kt (°C)	Tihedus (g/cm ³)	Lahustuvus ^a
Br ₂ (7726-95-6)	159,81	-7,2	58,7	3,111	H ₂ O – 35,8 g/l (20 °C) Alk – 4, EtOH – 4, chl – 4, CS ₂ – 4
KNO ₃ (7757-79-1)	101,11	334	400 (lag)	2,109	H ₂ O – 133 g/l (0 °C) EtOH – 1, eth – 1
NaBr (7647-15-6)	102,90	747	1390	3,203	H ₂ O – 905 g/l (20 °C) alk – 2
KI (7681-11-0)	166,01	686	1330	3,13	H ₂ O – 1275 g/l (0 °C) eth – 2
KIO ₃ (7758-05-6)	214,00	560 (lag)	–	3,93	H ₂ O – 47,4 g/l (0 °C) alkOH – 1
Na ₂ S ₂ O ₃ (7772-98-7)	158,11 (vv)	45	100	1,667 (vv)	H ₂ O – 500 g/l (vv) 794 g/l (hüd) (25 °C)
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O (10102-17-7)	248,18 (hüd)	(hüd)	(hüd)	1,729 (hüd)	alk – 1
Sulfolaan (126-33-0)	120,17	28,4	287,3	1,26	H ₂ O – 5
Tetrahüdrofuraan (109-99-0)	72,12	-108,5	67	0,8892	H ₂ O – 3, alkOH – 4, eth – 4, ats – 4, bz – 4
Triklorometaan (67-66-3)	119,38	-63,5	61,7	1,4832	alkOH – 5, eth – 5, bz – 5, ats – 3, H ₂ O – 2
Diklorometaan (75-09-2)	84,93	-95,1	40	1,3266	alkOH – 5, eth – 5, H ₂ O – 2
Etaanhape (64-19-7)	60,05	16,604	117,9	1,0492	H ₂ O – 5, alkOH – 5, eth – 5, ats – 5, bz – 5
<i>n</i> -butanool (71-36-3)	74,12	-89,53	117,25	0,8098	H ₂ O – 3, bz – 3, ats – 4, alkOH – 5, eth – 5
Metanool (67-56-1)	32,04	-93,9	64,96	0,7914	H ₂ O – 5, alkOH – 5, eth – 5, ats – 5, bz – 4
<i>t</i> -butanool (75-65-0)	74,12	25,5	82,2	0,7887	H ₂ O – 5, alkOH – 5, eth – 5
Atsetonitriil (75-05-8)	41,05	-45,72	81,60	0,7857	H ₂ O – 5, alkOH – 5, eth – 5, ats – 5, bz – 5, CCl ₄ – 5
Dietüüleeter (60-29-7)	74,12	-116,2	34,51	0,7137	AlkOH – 5, eth – 5, bz – 5, ats – 4, H ₂ O – 2

^a Osad lahustuvused on antud skaalal 1 – 5 (1 – ei lahustu, 5 – lahustub lõpmatult).

3.2 Solventide omadused

Tabel 4 Kasutatavate solventide omadused [15,22]

Solvent	ϵ	μ (D)	DN/AN	Iseloomustus
Vesi	80	1,85	18 (g) – 33 (l)/54,8	Amfiprotoonne neutraalne
Sulfolaan	43,3	4,80	14,8/19,2	Aprotoonne polaarne protofoobne
Tetrahüdrofuraan	7,58	1,60	20,0/8,0	Aprotoonne protofiilne
Triklorometaan	4,8	1,01	4/23,1	Aprotoonne inertne
Diklorometaan	8,9	1,60	1/20,4	Aprotoonne inertne
Etaanhape	6,19	1,5	20/52,9	Amfiprotoonne protogeenne
<i>n</i> -butanool	17,5	1,66	19,5/36,8	Amfiprotoonne neutraalne
Metanool	32,6	1,60	19/41,3	Amfiprotoonne neutraalne
<i>t</i> -butanool	12,4	1,70	21,9/27,1	Amfiprotoonne neutraalne
Atsetonitriil	37,5	3,44	14,1/18,9	Aprotoonne polaarne protofoobne
Dietüüleeter	4,34	1,25	19,2/3,9	Aprotoonne protofiilne

3.3 Kasutatavad reagentid ja solvendid

- Reagentid

Kasutati firmast „Reahim“ pärit reagente: KNO_3 , NaBr , Br_2 (osa broomist säilitati eksikaatoris, kus kuivatusainena oli kasutusel P_4O_{10} , teist osa hoiustati lihtsalt suletuna tõmbekapis) ning $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (fiksanaal kontsentratsiooniga 0,1 M). Töös kasutatav KI (puhtusega BioUltra, $\geq 99,5\%$ (AT)) pärines firmast „Sigma-Aldrich“, KIO_3 (puhtusmärkega puriss. p.a.) oli pärit firmast „Riedel-de Haën“ ja vesinikkloriidhape (kontsentratsiooniga 35%) firmast „Lach:ner“.

- Solvendid

Töös kasutati firmast „Merck“ pärit sulfolaani, mille puhtusaste polnud teada. Seetõttu puhastati seda vaakumdestillatsiooniga, kus fraktsiooni koguti 10 Torri juures keemistemperatuuril 135 °C. Lisaks sellele kasutati firma „Sigma-Aldrich“ toodet puhtusega 99%. Firmast „Sigma-Aldrich“ olid pärit ka solvendid: atsetonitriil (puhtusastmega $\geq 99,9\%$) ning dietüüleeter (puhtusega $\geq 99,8\%$). Lahustid

triklorometaan (puhtusega 99,86%), etaanhape (puhtusega 99,8%) ja *t*-butanool (puhtusega 99,5%) olid pärit firmast „Lach:ner“. Tetrahüdrofuraan (puhtusastmega 99,9%) ja *n*-butanool (puhtusmärkega puriss. p.a.) olid firma „Riedel-de Haën“ toodang. Diklorometaan (puhtusega HPLC Grade) oli pärit firmast „AppliedBiosynthesis“ ning metanool oli firma „Biotop“ toode.

3.4 Üldise reaktsioonimehhanismi määramine

Käesolevas töös uuriti, kas tegu võiks olla redoksreaktsiooniga. Selleks tehti katse, kus 10 ml sulfolaanile lisati 5,5 mmol KNO₃-i ja 10 mmol NaBr-i, et leida, kas reaktsioon sõltub bromiidioonide allikast. Segu hapestati paari tilga HCl-ga, et tõsta nitraatioonide oksüdeerivaid omadusi. Lisaks tehti täiendavaid katseid, et leida, kas kõik lisatavad ained on vajalikud. Tulemused on toodud peatükis 4.1.

3.5 Reaktsiooni uurimine jodomeetrilise tiitrimisega

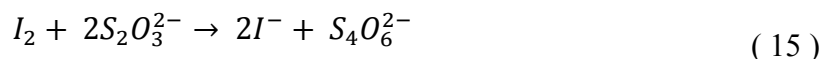
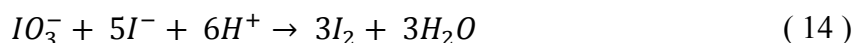
Selleks, et uurida, millised ühendid tekivad antud reaktsiooni käigus, valiti analüütilise keemia meetod: jodomeetriline tiitrimine.

Tiitrimisel kasutati büretti, mis kalibreeriti eelnevalt kindla ruumalaga väljavoolanud destilleeritud vee kaalumisel [18,20].(Vaata lisa 10.3.) (Kõik kaalumised antud töös teostati neljakohalisel kaalul RADWAG AS 220/C.)Saadud parandeid kasutati tiitrimistulemuste korrigeerimisel. (Tabelites on esitatud juba korrigeeritud ruumala väärtused.)

Titrandina kasutati Na₂S₂O₃-i standardlahust, mis valmistati fiksaanalist kontsentratsiooniga 0,1 M. Titrandi kontsentratsiooni kontrolliti põhiainega KIO₃. Selleks kuivatati KIO₃-i 110 °C juures 1,5 tundi ning jahutati eksikaatoris, kus kuivatusainena oli kasutusel P₄O₁₀. Seejärel kaaluti 0,5501 g kuiva KIO₃-i ja viidi analüütiliselt üle 250 ml mõõtkolbi, mis täideti märgini destilleeritud veega. Lahust segati hoolikalt [18].

Titrandi kontsentratsiooni määramiseks pipeteeriti 25 ml kaaliumjodaadi standardlahust 100 ml koonilisse kolbi, kuhu lisati 1 g jodaadivaba KI-i. Lahust segati, kuni kogu sool oli lahustunud. Siis lisati 1 ml 6 M HCl-i lahust. Tekkinud jood tiitriti koheselt

naatriumtiosulfaadi standardlahusega. Kui lahus oli värvunud õrnkollaseks, lisati 5 ml tärglise indikaatorit ja tiitriti edasi sinise värvuse kadumiseni. Sama protseduuri korrati kuni tulemuste piisava kokkulangemiseni, ning neist arvutati titrandi täpne kontsentratsioon (vt lisa 10.4) [18].

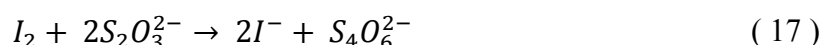


Lõpp-punkti määramiseks kasutatud tärglise lahuse valmistamiseks tehti esmalt 1 g lahustuvast tärglisest ning 15 ml destilleeritud veest pasta, mis lahustati 500 ml keevas vees ja keedeti kuni lahuse selginemiseni. Seejärel indikaatorlahus jahutati ning hoiustati suletavas pudelis [18].

3.5.1 Metoodika valideerimine

Tiitrimismetoodika valideerimiseks teostati kaheksa katset: üksikproovide tiitrimine ning kindla ruumalaga lahusest võetud proovide tiitrimine.

Üksikproovide tiitrimisel mõõdeti iga katse jaoks 5 ml sulfolaani ning lisati 5,5 mmol KNO₃-i. Saadud tühiproovi mass kaaluti. Seejärel lisati ampullist molekulaarset broomi ning proov kaaluti uuesti. Broomi mass leiti proovi kaalude vahest enne ja pärast broomi lisamist. Joodi genereerimiseks lisati lahusesse 5 ml ~1 M KI-i lahust. Tekkinud jood tiitriti koheselt naatriumtiosulfaadi standardlahusega. Lõpp-punkti määramiseks kasutati 5 ml tärglise lahust. (Tulemused on esitatud tabelis 6, kus erinevate päevade tiitrimisandmed on teineteisest eraldatud.)



Teisel juhul valmistati tiitrimiseks kindla ruumalaga lahused sulfolaanist ja veest või ainult sulfolaanist, kuhu lisati 5,5 mmol KNO₃. Saadud tühiproovid kaaluti ning seejärel lisati neile ampullist võetud molekulaarne broom. Peale seda kaaluti lahuseid uuesti. Kaalutiste vahest leiti lisatud broomi mass. Seejärel võeti saadud lahustest kindlate ruumaladega proovid. Neile lisati 5 ml ~1 M KI-i lahust joodi tekitamiseks, mida tiitriti koheselt tiosulfaadi

standardlahusega. Indikaatorina kasutati 5 ml tärklise lahust. (Tulemused on esitatud tabelis 7.)

3.5.2 Proovide tiitrimine

Proovi valmistamiseks lisati 5 ml sulfolaanile NaBr (5 mmol) ja KNO₃, mille kogust varieeriti. Seejärel hapestati proovi 3 ml HCl-ga ning genereeriti reaktsioonisegus molekulaarne broom (~24 h). Siis lisati lahusele 5 ml ~1 M KI-i lahust tiitrimiseks vajaliku joodi genereerimiseks. Tekkinud joodi tiitriti Na₂S₂O₃-i standardlahusega. Indikaatorina kasutati lõpp-punkti määramiseks tärklise lahust (5 ml). (Tulemused on tabelis 8.)

Lisaks teostati täiendavad katsed, et vähendada nitritioonide mõju jodomeetrilisele tiitrimisele. Selleks lisati 5 ml sulfolaanile 2 mmol NaBr-i ja 0,2 mmol KNO₃-i. Proovi hapestati seejärel 3 ml HCl-ga – genereeriti *in situ* molekulaarne broom (~24 h). Seejärel:

- katses 49 neutraliseeriti reaktsioonisegu 1 M NaOH-i lisamisega indikaatorpaberi roheliseks värvumiseni [23];
- katses 50 lisati lahusele 2,2 mmol ureat ning oodati 0,5 h [24];
- katses 51 neutraliseeriti esmalt reaktsioonisegu 1 M NaOH-ga kuni indikaatorpaber värvus roheliseks, ning siis lisati 2,2 mmol ureat ja oodati 0,5 h.

Edasi lisati igale proovile 5 ml ~1 M KI-i lahust joodi tekitamiseks, mida tiitriti. Tiitrimise lõpp-punkti määramiseks kasutati tärklise lahust (5 ml). (Katsete tulemused on esitatud tabelis 9.)

3.6 Solventide mõju uurimine

Solventide mõju uurimiseks reaktsioonile teostati kvalitatiivne katseseeria, kus kasutades erinevaid solvente genereeriti reaktsioonisegus molekulaarne broom. Selleks lisati 1 ml lahustile 0,55 mmol KNO₃-i, 0,10 mmol NaBr-i ja 0,1 ml HCl-i lahust. Saadud lahuseid segati pidevalt. Kõik toimuvad muutused märgiti üles. (Tulemused on esitatud tabelis 10 ning pildid reaktsioonidest lisas 10.6.)

Lisaks sellele mõõdeti ^{81}Br TMR spektreid. Selleks kasutati Bruker AVANCE II 400 spektromeetrit. Spektreid mõõdeti 25 °C juures sagedusel 108,1 MHz.

Referentsiks mõõdeti TMR spekter NaBr-i lahusest (kontsentratsiooniga 1 mg/ml) raskes vees (D_2O). Seejärel mõõdeti TMR spekter sulfolaani ja D_2O segus (3:1), kuhu oli lisatud 0,07 mmol KNO_3 -i ja 0,14 mmol NaBr-i. Sama proovi hapestati seejärel paari tilga HCl-ga, et *in situ* genereerida molekulaarset broomi. Reaktsioonisegust võeti iga tunni aja tagant spekter 10 tunni jooksul (vt lisa 10.5).

4 Tulemused

4.1 Redoksreaktsiooni toimumise kinnitamine

Tabel 5 Üldise reaktsioonimehhanismi määramine

Tingimused	Muutus/Tulemus
Sulfolaan (10 ml), KNO ₃ (5,5 mmol), NaBr (10 mmol), HCl (paar tilka)	Lahus värvus pruuniks. Reaktsioon toimus.
Sulfolaan (10 ml), NaBr (10 mmol), HCl (paar tilka)	Lahuses muutusi ei täheldatud. Reaktsiooni ei toimunud.
Sulfolaan (10 ml), KNO ₃ (5,5 mmol), NaBr (10 mmol)	Lahuses muutusi ei täheldatud. Reaktsiooni ei toimunud.

4.2 Jodomeetrilise tiitrimise tulemused

Tabelid 6 ja 7 sisaldavad meetodika valideerimise tulemusi ning tabelid 8 ja 9 reaalse proovide tiitrimisel saadud andmeid. Katsetes 1 – 18, 30 ja 33 – 34 kasutati tõmbekapis hoiustatud, katsetes 19 – 29, 31 – 32 ning 35 – 36 eksikaatoris kuivatusainel säilitatud broomi. Negatiivne viga tähendab seda, et tiitrimisel saadud tulemus oli teoreetiliselt arvatud tulemusest väiksem, positiivne viga aga, et eksperimentaalselt saadud tulemus oli teoreetilisest suurem.

Tabel 6 Jodomeetrilise tiitrimise valideerimine üksikproovide erinevatel päevadel tiitrimisega, kus segus oli 5,5 mmol KNO₃-i

Katse nr	m _{Br2} (g)	n _{Br2} teoreetiline (mmol)	V _{Titrant} (ml)	n _{Titrant} (mmol)	n _{Br2} arvutuslik (mmol)	Viga
1	0,023	0,142	2,78	0,279	0,139	-1,9%
2	0,156	0,975	19,15	1,919	0,989	-1,6%
3	0,079	0,497	9,76	0,978	0,489	-1,7%
4	0,083	0,521	10,07	1,009	0,804	-3,2%
5	0,088	0,550	10,41	1,043	0,522	-5,2%
6	0,056	0,352	6,56	0,657	0,329	-6,7%
7	0,076	0,477	8,82	0,884	0,442	-7,3%
8	0,075	0,472	8,62	0,864	0,432	-8,6%
9	0,083	0,522	9,60	0,962	0,481	-7,8%
10	0,092	0,574	10,33	1,035	0,518	-9,9%
11 ^a	0,209	1,311	24,00	2,405	1,202	-9,0%
12 ^a	0,095	0,593	10,62	1,064	0,532	-11,5%
13	0,094	0,589	8,88	0,890	0,445	-24,5%
14	0,086	0,537	8,52	0,854	0,427	-20,5%
15 ^b	0,076	0,476	8,72	0,874	0,437	-8,1%
16 ^b	0,085	0,529	9,91	0,993	0,496	-6,2%
17 ^b	0,081	0,509	9,48	0,950	0,475	-6,6%
18	0,078	0,485	7,00	0,701	0,351	-27,7%
19	0,112	0,704	13,91	1,394	0,697	-1,0%
20	0,084	0,528	10,47	1,049	0,525	-0,7%
21 ^a	0,088	0,553	10,84	1,086	0,543	-1,7%
22 ^a	0,102	0,638	12,31	1,233	0,617	-3,5%
23 ^a	0,079	0,496	9,73	0,975	0,487	-1,7%
24 ^c	0,085	0,531	8,94	0,896	0,448	-18,5%
25 ^d	0,092	0,578	10,00	1,002	0,501	-15,4%
26	0,105	0,660	12,57	1,259	0,630	-4,5%
27 ^e	0,104	0,651	12,30	1,232	0,616	-5,3%
28 ^e	0,080	0,501	9,55	0,957	0,478	-4,4%
29 ^e	0,093	0,582	11,02	1,104	0,552	-5,1%

^a Tühiproovile lisati 3 ml HCl-i.

^b Kasutati vaakumdestillatsioonil puhastatud solventi.

^c Proovi neutraliseeriti enne KI-i lisamist Na₂CO₃-ga, kuni gaaside eraldumise lõppemiseni ja indikaatorpaberi roheliseks värvumiseni (pH ~7 – 8).

^d Proovi neutraliseeriti enne KI-i lisamist 1 M NaOH-i lahusega, kuni indikaatorpaberi roheliseks värvumiseni (pH ~7 – 8).

^e Proovile ei lisatud KNO₃-i.

Tabel 7 Jodomeetrilise tiitrimise valideerimine ühest kindla ruumalani viidud lahusest proovide võtmise teel

Katse nr	Andmed		V _{Titrant} (ml)	n _{Titrant} (mmol)	n _{Br2} (mmol)	Viga
30 ^a	V _{Lahus} (ml)	50	4,92	0,493	0,246	-26,8%
	V _{Sulfolaan} (ml)	25	4,62	0,463	0,231	-31,2%
	m _{Br2} (g)	0,2689	4,64	0,465	0,232	-30,9%
	V _{tiitrimiseks} (ml)	10	4,64	0,465	0,232	-30,9%
	n _{Br2} teoreetiline (mmol)	0,337				
31	V _{Sulfolaan} (ml)	25	9,64	0,966	0,483	-10,2%
	m _{Br2} (g)	0,4296	10	1,002	0,501	-6,8%
	V _{tiitrimiseks} (ml)	5	10,41	1,043	0,522	-3,0%
	n _{Br2} teoreetiline (mmol)	0,538	10,9	1,092	0,546	1,6%
32	V _{Lahus} (ml)	50	7,9	0,792	0,396	-25,0%
	V _{Sulfolaan} (ml)	25	7,83	0,785	0,392	-25,6%
	m _{Br2} (g)	0,4215	7,6	0,762	0,381	-27,8%
	V _{tiitrimiseks} (ml)	10	7,48	0,749	0,375	-29,0%
	n _{Br2} teoreetiline (mmol)	0,528				
33 ^b	V _{Sulfolaan} (ml)	25	8,47	0,849	0,424	-32,4%
	m _{Br2} (g)	0,5016	9	0,902	0,451	-28,2%
	V _{tiitrimiseks} (ml)	5	8,7	0,872	0,436	-30,6%
	n _{Br2} teoreetiline (mmol)	0,628	8,72	0,874	0,437	-30,4%
34 ^c	V _{Sulfolaan} (ml)	25	10,62	1,064	0,532	-24,6%
	m _{Br2} (g)	0,5636	10,63	1,065	0,533	-24,5%
	V _{tiitrimiseks} (ml)	5	10,7	1,072	0,536	-24,0%
	n _{Br2} teoreetiline (mmol)	0,705	10,55	1,057	0,529	-25,1%
35	V _{Lahus} (ml)	50	11,71	1,173	0,587	-10,0%
	V _{Sulfolaan} (ml)	25	11,07	1,109	0,555	-14,9%
	m _{Br2} (g)	0,521	10,54	1,056	0,528	-19,0%
	V _{tiitrimiseks} (ml)	10	10,32	1,034	0,517	-20,7%
	n _{Br2} teoreetiline (mmol)	0,652				
36	V _{Sulfolaan} (ml)	30	8,43	0,845	0,422	-21,4%
	m _{Br2} (g)	0,5149	8,78	0,880	0,440	-18,1%
	V _{tiitrimiseks} (ml)	5	9,68	0,970	0,485	-9,7%
	n _{Br2} teoreetiline (mmol)	0,537	9,79	0,981	0,490	-8,7%
			9,82	0,984	0,492	-8,4%

^a Antud lahuses oli KNO₃-i8,3 mmol.

^b Enne KI-i lisamist hapestati iga proov 3 ml HCl-ga, mis neutraliseeriti seejärel Na₂CO₃-ga kuni indikaatorpaberi roheliseks värvumiseni.

^c Enne KI-i lisamist hapestati iga proov 3 ml HCl-ga.

Tabel 8 Reaktsioonisegu, kus kasutati 5 mmol NaBr-i, 3 ml HCl-i ja KNO₃-i, mille kogust varieeriti, tiitrimise tulemused

Katse nr	n _{KNO₃} (mmol)	V _{Titraant} (ml)	Viga ^b	Viga ^c
37	0,15	1,2	-90,0%	-19,8%
38	0,15	1,22	-89,8%	-18,5%
39	0,15	1,74	-85,5%	16,2%
40	0,2	– ^a	–	–
41	0,2	36,31	127,4%	1719,1%
42	0,2	– ^a	–	–
43	0,25	63,02	215,7%	2425,8%
44	0,25	36,63	83,5%	1368,1%
45	0,25	– ^a	–	–
46	0,3	30,2	26,1%	908,7%
47	0,3	59,42	148,1%	1884,6%
48	0,3	– ^a	–	–

^a Lõpp-punkti polnud katses võimalik määrata, kuna lahus ei jäänud piisavaks ajaks püsivalt läbipaistvaks.

^b Viga on arvatud eeldusel, et toimub redoksreaktsioon, kus lämmastiku OA muutus on: V → –III, ning kogu titrandikulu on seotud vaid tekkinud broomiga.

^c Viga on arvatud eeldusel, et toimub redoksreaktsioon, kus lämmastiku OA muutus on: V → IV, ning kogu titrandikulu on seotud vaid tekkinud broomiga.

Tabel 9 Nitriti mõju eemaldamise katsed reaktsioonisegus, kus kasutati 2 mmol NaBr-i, 0,2 mmol KNO₃ ja 3 ml HCl

Katse nr	V _{Titraant} (ml)	Viga ^a	Viga ^b
49	12,82	-19,7%	542%
50	7,85	-50,8%	293%
51	2,77	-82,7%	39%

^a Viga on arvatud eeldusel, et toimub redoksreaktsioon, kus lämmastiku OA muutus on: V → –III, ning kogu titrandikulu on seotud vaid tekkinud broomiga.

^b Viga on arvatud eeldusel, et toimub redoksreaktsioon, kus lämmastiku OA muutus on: V → IV, ning kogu titrandikulu on seotud vaid tekkinud broomiga.

4.3 Solventide mõju reaktsioonile

TMR spektrid asuvad lisas 10.5.

Tabel 10. Kvalitatiivne solvendi mõju reaktsioonile

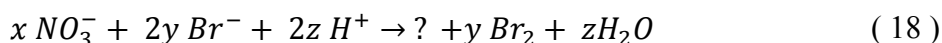
Solvent	Tulemus
Vesi	Reaktsiooni ei toimu.
Sulfolaan	Reaktsioon toimub kiiresti ning algab soola pinnalt.
Sulfolaan:vesi 3:1	Reaktsioon toimub aeglasemalt kui puhtas sulfolaanis, kuid siiski üsna mõõdukas tempos.
Sulfolaan:vesi 1:1	Reaktsioonikiirus on tunduvalt vähenenud võrreldes puhta sulfolaaniga.
Sulfolaan:vesi 1:3	Reaktsioon toimub väga aeglaselt.
Tetrahydrofuraan	Reaktsioon toimub aeglaselt
Triklorometaan	Reaktsioon toimub väga kiiresti ning algab soola pinnalt.
Triklorometaan:vesi 3:1	Reaktsioon toimub aeglasemalt võrreldes puhta triklorometaaniga.
Diklorometaan	Reaktsioon toimub väga kiiresti ning algab soola pinnalt.
Etaanhape ^a	Alguses muutus lahus häguseks, kuid muidu toimus reaktsioon mõõdukas tempos. Lahus värvus ühtlaselt pruunikaks.
Etaanhape	Reaktsioonikiirus on võrreldes lisahappeta reaktsiooniga etaanhappes aeglasem. Alguses lahus hägune ning pruunjas värvus tekkis ühtlaselt üle lahuse.
<i>n</i> -butanool	Alguses muutus lahus häguseks. Reaktsioon kulges kiiremini kui teistes proovitud alkoholides, kuid siiski võrdlemisi aeglaselt. Lahus oli lõpus kihistunud.
Metanool	Peale happe lisamist muutus lahus häguseks. Reaktsioonikiirus väga aeglane.
<i>t</i> -butanool	Reaktsioon kulges aeglaselt ning lahus värvus ühtlaselt pruuniks.
Atsetonitriil	Reaktsioon väga aeglane.
Dietüüleeter	Reaktsioon väga kiire ning algas soola pinnalt.

^a Katses ei lisatud lisahapet HCl.

5 Tulemuste arutelu

5.1 *In situ* genereeritud molekulaarse broomi tekkemehhanism

Nagu peatükk 4.1 tulemustest selgus, toimub molekulaarse broomi *in situ* genereerimine redoksreaktsiooniga. Toimuv reaktsioon on kirjeldatav ligikaudselt reaktsioonivõrrandiga:



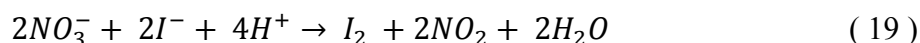
Oksüdeerijaks on lahuses nitraat- ning redutseerijaks bromiidioonid. Samuti selgus, et hapestamine nitraatioonide oksüdeerivate omaduste tõstmiseks on vajalik. Esialgset segu, kus olid $AlBr_3$ ja KNO_3 , ei hapestatud eraldi, sest seal tekkis reaktsiooniks vajalik happeline keskkond alumiiniumbromiidi ja vee vahelisel reaktsioonil.

Reaktsioonisegus võib seega varieerida nii nitraat- kui ka bromiidioonide allikana kasutatavaid sooli. Samuti võiks nitraatioonide lähteainena kasutada ka hoopis lämmastikhapet. Lisahapestamine oleks aga tõenäoliselt ka sellisel juhul vajalik.

5.2 Jodomeetrilise tiitrimise sobivus arvestades antud töö eesmärke

Nagu meetoodika valideerimisest selgus (vt tabel 6), siis mittevesikeskkond tiitrimistulemust ei mõjuta.

Nitraatioonid on juba vesikeskkonnas prootonite juuresolekul piisavalt tugevad oksüdeerijad, et jodiidioonidest tekitada molekulaarset joodi, mistõttu peaks tiitrimisel kuluma palju rohkem titranti, kui lisatud broomi kogusest võimalik oleks.



Valideerimistulemuste põhjal (katsed 1 – 12, 19 – 23 ja 26 – 29) võib aga öelda, et nitraatioonid ei sega meetoodika kasutamist. Samas tuleb märkida, et see on nii seni, kuni lahuseid tiitritakse kohe peale KI-i lisamist. Muidu võivad nitraatioonid siiski veaallikaks osutada.

Lisaks proovitika lahuste neutraliseerimist (katsed 24 ning 25), et elimineerida nitraatioonide mõju täielikult. Selline teguviis aga põhjustas hoopis suuremat viga ning seetõttu seda edasistes katsetesei rakendatud.

Katsetest 1 – 14 nähtub, et päevade lõikes esines tiitrimistulemustes pidev langus. Arvatavasti oli tegemist õhuniiskusega. Seetõttu tehti järgnevad katsed (19 – 23 ja 26 – 29) eksikaatoris säilitatud broomiga. Leiti, et sedasi saadud katsetulemused olid tõepoolest ajas stabiilsema kokkulangevusega.

Katsetes 15 – 17 kasutati sulfolaani, mis oli puhastatud vaakumdestillatsioonil. Selgus, et sellist solventi pole võimalik kasutada. Lõpp-punkt ei püstitunud neil tiitrimistel kohealt, ning see põhjustas suuremat titrandikulu võrreldes samal päeval tehtudkatsetega (13, 14 ja 18), kus kasutati firmast „Sigma-Aldrich“ pärit sulfolaani puhtusega 99%. Sellise vea põhjuseks võib olla kas see, et laboris destilleeritud solvent on firmast ostetuga võrreldes puhtam, või vastupidi sisaldab mingit lisandit, mis segab tiitrimist.

Valideerimise tulemuste põhjal (vt tabel 7), mis saadi kindla ruumalaga lahusest proovide võtmise teel, selgus, et pole õige eeldada, et saadud lahus, millest proove võetakse, on homogeenne. Seetõttu seda meetodikat proovide tiitrimisel ei kasutatud. Üldiselt on aga ka need katsed heas korrelatsioonis ülalpool arutatuga.

Eraldi võib sellest katseteseeriast välja lugeda asjaolu, et vesi-sulfolaan lahuste puhul on tehtav viga suurem kui ainult sulfolaani lahuste tiitrimisel (võrreldes katsete 31 ja 32 tulemusi). Selle üheks põhjuseks võib olla see, et broomi üldine lahustumine väheneb vee lisamisel.

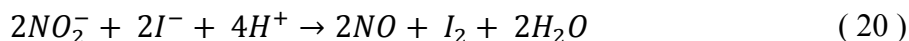
Kogu eelnevat arutelu ja valideerimisel saadud tulemusi arvestades eeldati, et meetodika on sobiv reaktsiooni uurimiseks.

5.3 Reaktsioonil tekkivate ainete määramine jodomeetrilise tiitrimisega

Proovide tiitrimise tulemustest (vt tabel 8) selgub, et puudub igasugune korrelatsioon lisatud ainete koguste ja titrandikulu vahel. Samuti polnud mitmes katses võimalik üldse tiitrimise

lõpp-punkti määrata. Kuna valideerimisel sellist probleemi ei esinenud, eeldati, et viga peab tulenema reaktsiooni käigus lahusesse tekkivatest lämmastikuühenditest.

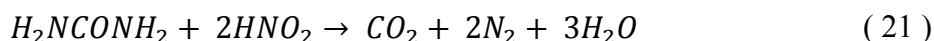
Lämmastikuühenditest on jodomeetrilise tiitrimise veaallikateks nitritioonid, mis reageerivad happelises keskkonnas jodiidioonidega andes lämmastikoksiidi ja joodi [23].



Lämmastikoksiid reageerib õhuhapnikuga, mille tulemusena tekivad lahusesse uuesti kõrgema lämmastiku oksüdatsiooniastmega ühendid. Need reageerivad jälle jodiidioonidega, andes joodi ja veel lämmastikoksiidi. Seetõttu joodi genereerimine segus ei lõppegi, vaid tsükkel kordub üha uuesti. Tiitrimise lõpp-punkti määramine on seepärast praktiliselt võimatu [23].

Kontrollimaks, kas tegu on tõepoolest nitritioonidega, mis tiitrimist segavad, tehti katseid (49 – 51), kus üritati nende mõju vähendada. Esmalt prooviti viia keskkond neutraalseks, kus nitritioonid ei ole nii tugevad oksüdeerijad, et tekitada segusse lisajoodi [23]. Katse 49 põhjal võib väita, et sellest oli teatavat kasu, kuna tiitrimise esialgne lõpp-punkt püstitus kiiresti. Samas ~1 h pärast tiitrimise lõppu oli lahusesse uuesti tekkinud molekulaarne jood (lahus oli värvunud siniseks – tärklis-joodkompleks).

Nitritioonide mõju on võimalik kõrvaldada ka urea lisamisega, mis reageerib nendega, andes süsihappegaasi ja lämmastiku [24].



Katsest 50 selgub, et tõepoolest tiitrimistulemus on paremas kokkulangevuses teoreetilise tulemusega. Katse 51 tulemuste põhjal, kus üritati mõlemat meetodit koos kasutada, saadi veelgi parem kokkulangevus teoreetiliselt arvatutuga. Seetõttu võib väita, et reaktsiooni käigus tekivad lahusesse kindlasti nitritioonid. Kuna aga nende mõju täielik eemaldamine osutus võimatuks, siis peab neid lahusesse tiitrimise jooksul järjest juurde tekkima. Seetõttu peab reaktsiooni käigus nitraatioonide redutseerumisel tekkima veel teisigi lämmastikuühendeid, mis reageeriksid jodiidioonidega andes nitritioone.

Selline lämmastikuühend on lämmastikdioksiid.



Lisaks täheldati katseid läbi viies, et sama kontsentratsiooniga lahused ei olnud värvuselt ühesugused – osad proovid olid tumepruunid, teised kollakasoranžid. Ka sellisel nähtusel puudus igasugune seos titrandikuluga. Nii käituv lämmastikuühend on lämmastikdioksiid,

mis madalamatel temperatuuridel esineb rohkem värvusetu dimeerina (N_2O_4) ning kõrgematel temperatuuridel pruuni monomeerina (NO_2) [13]. Ka selline kvalitatiivne fakt tõestab, et eelnev arutelu on kooskõlas reaktsioonis toimuvaga.

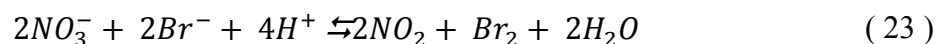
Kui eelpool tehtud järeldused põhjendavad, miks titrandikulu oli isegi maksimaalsest võimalikust tunduvalt suurem (katsed 40 – 48), siis katsetest 37 – 39 aga selgus hoopis, et tiitrimisel saadud tulemus on väiksem teoreetiliselt arvatust. Selle põhjuseks oli arvatavasti asjaolu, et nii madala kontsentratsiooniga lahuses ei tekkinud reaktsiooniks vajalikke aktiivseid tsentreid piisavalt, või oli nende teke liiga aeglane, ning seetõttu ei olnud tiitrimise alguseks reaktsioon jõudnud lõpuni kulgeda.

Antud broomimismehhanismi edasisel kasutamisel peab kindlasti arvestama saadud teadmisi, et reaktsiooni käigus tekib lahusesse lisaks broomile ka lämmastikdioksiidi ning nitritioone.

Lämmastikdioksiid on tugev oksüdeerija ning seetõttu reageerib ta mitmete orgaaniliste ühenditega. Näiteks benseenis või diklorometaanis reageerib see aktiveeritud aromaatsete ühenditega, mille tulemusel moodustuvad nitroühendid. Lisaks liitub lämmastikdioksiid kordsetele sidemetele, andes samuti nitroühendeid. Oksüdeerivate omaduste tõttu, on NO_2 võimeline oksüdeerima alkohole ja eetreid vastavalt aldehyüdideks ning ketoonideks. Samas leiab lämmastikdioksiid orgaanilises sünteesis kasutust ka desaktiveeritud aromaatsete tuumade halogeenimisel [25].

5.4 Solvendiefekt reaktsioonile

Katsetulemustest (vt tabel 10) selgus, et kasutatud solventidest toimus molekulaarse broomi *in situ* genereerimine kõigis lahustites välja arvatud vees. Samuti võib andmete põhjal näha korrelatsiooni solvendi AN-i ja reaktsiooni toimumise kiiruse vahel. Üldiselt mida väiksem AN, seda kiiremini reaktsioon toimus. Seda saab selgitada asjaoluga, et tegu ontasakaalulise reaktsiooniga, kus ühel pool tasakaalu on anioonid ja teisel pool on neutraalsed ühendid. Suure AN-iga lahustites, ehk tugevates Lewise hapetes, on anioonid hästi solvateeritud ning seetõttu on lähteainedstabiilsemas olekus. Väikese AN-iga solventide (nõrgad Lewise happed) puhul pole aga anioonid enam niivõrd hästi solvateeritud, mistõttu nihkub tasakaal neutraalsete ühendite tekkimise suunas. (Võrrand 23 on lihtsustatud reaktsioonivõrrand.)



Samuti saab tulemustest välja lugeda, et vee lisamine segab reaktsiooni toimumist – mida rohkem vett oli proovile lisatud, seda aeglasemaks muutus reaktsioon. Ka sellised andmed kinnitavad eelnevalt tehtud järeldusi. Vee lisamisel saavad reaktsiooniks vajalikud anioonid endale tugeva solvaatkatte, mistõttu muutuvad nad lahuses püsivamateks ja reaktsioonitasakaal nihkub vasakule (võrrand 23).

Ka ^{31}Br TMR spektritest (lisa 10.5) selgus, et võrreldes veega on bromiidioonid sulfolaanis erinevalt (nõrgemalt) solvateeritud. Seda saab väita, kuna sulfolaan-vesi lahuses muutus piik võrreldes vees mõõdetuga tunduvalt laiemaks, sest bromiidioonide ümbrus pole enam nii ühesugune. Samuti on huvitav asjaolu, et HCl-i lisamisel laienes piik veelgi. Sellise tulemuse selgituseks võiks olla see, et lisatud Cl^- -ioonid konkureerivad lahuses olnud Br^- -ioonidega solvateerumise osas, ning seetõttu on bromiidioonid veelgi vähem solvateeritud. See võib olla ka üks põhjus, miks reaktsioon ilma happe lisamiseta ei toimu. Lisaks sellele, et madalamal pH-l on nitraatioonid tugevamad oksüdeerijad.

6 Kokkuvõte

Broomitud orgaanilised ühendid omandavad järjest enam tähtsust erinevates valdkondades. Põhiliseks broomimise meetodiks on molekulaarse broomi kasutamine. Sellel on aga arvukalt miinuseid. Broom on kahjulik nii inimesele kui ka keskkonnale tervikuna. Seetõttu on oluline muuta broomimisprotsessid ohutumaks. Antud töö eesmärgiks oligi uurida üht reaktsiooni, kus *in situ* genereeritakse molekulaarne broom.

Selleks tõestati, et reaktsioon toimub läbi redoksmehhanismi, kus oksüdeerijaks on nitraat- ning redutseerijaks bromiidioonid. Samuti leiti jodomeetrilise tiitrimise abiga, et reaktsiooni käigus tekivad lahusesse nii lämmastikdioksiid kui ka nitritioonid. See on oluline teave, sest edaspidi saab seda arvestada broomimisreaktsioonide läbiviimisel.

Töö käigus leiti, et reaktsioon toimub väga erinevates solventides. Ainuke lahusti, kus reaktsiooni läbiviimine osutus võimatuks, oli vesi. See viitab asjaolule, et orgaanilistes solventides on ionid ebastabiilsemad, kuna nende solvatatsioon pole nii tugev kui vees. Seetõttu saab eelistatuks neutraalsete ühendite moodustumine reaktsiooni käigus. Samuti täheldati, et reaktsioonikiirust saab varieerida orgaanilisele solvendile lisatava veehulgaga.

Antud *in situ* molekulaarse broomi genereerimisreaktsioon on huvipakkuv väga mitmel põhjusel. Reaktsioonisegus on võimalik muuta bromiid- ja nitraatioonide allikana kasutatavaid sooli. Erinevalt mõnedest teistest reaktsioonidest, kus *in situ* genereeritakse molekulaarset broomi, pole antud meetodi puhul tarvis kasutada binaarset solvendisüsteemi. Lisaks sellele saab reaktsiooni läbi viia mitmetes orgaanilistes solventides, kusjuures lahusti valikuga on võimalik mõjutada reaktsioonikiirust. Samuti on väga oluline aspekt, et molekulaarne broom tekib reaktsiooni käigus üle kogu lahuse ühtlaselt, mis võiks kiiresti reageerivate ühendite broomimisel tagada selektiivsuse.

Seda kõike arvestades, peaks antud broomimismetoodikat kindlasti edasi arendama. Selleks tuleks katsetada erinevaid broomimissegusid, varieerides solvente ja ainekoguseid, et leida optimaalsed tingimused (hea selektiivsus, korralik saagis, piisav reaktsiooniaeg) ainete broomimiseks.

7 Tänuavaldused

Töö autor avaldab siirast tänu ja austust oma juhendajale doktorant Ott Kekiševile, kes aitas kaasa töö valmimisele enda asjakohaste nõuannetega. Samuti avaldatakse tänu orgaanilise keemia vanemteadurile Lauri Toomile, kes abistas töö teostajat⁸¹Br TMR spektrite mõõtmise ja interpreteerimisega. Täname ka Jorma Veiderpassi, kes ei lasknud töömoraalil langeda ka siis, kui katsed ebaõnnestusid ja töö eesmärgile jõudmine näis võimatu.

8 Kasutatud kirjanduse loetelu

1. Atkins, P.; Jones, L. *Chemical Principles*, 4th ed.; W.H. Freeman and Company: New York, United States, 2008, pp 640 – 641.
2. Bromine Science and Environmental Forum; <http://www.bsef.com/> viimati alla laetud 16.05.2014.
3. Newton, E. D. *Chemical Elements*, 2nd ed.; Gale, Cengage Learning: 2010, pp 73 – 78.
4. Karik, H.; Truus, K. *Elementide keemia*; Ilo: Tallinn, Eesti, 2003, pp 532 – 539.
5. Kekišev, O. Aktiveeritud aromaatsete tuumade *para*-monobroomimine alumiiniumbromiidi manulusel. Bakalaureusetöö, Tartu Ülikool, 2011.
6. Nõu, K. Nitrüülkloriidi ja selle komplekside reaktsioon aromaatses tuumaga. Magistritöö, Tartu Ülikool, 2008.
7. Termine, R. *How is bromine produced commercially?*; <http://termine.com/archives/542> viimati alla laetud 10.05.2014.
8. Winter, M. *Bromine*; <http://www.webelements.com/bromine/> viimati alla laetud 10.05.2014.
9. O'Leary, D. *Bromine*; <http://www.ucc.ie/academic/chem/dolchem/html/elem035.html> viimati alla laetud 12.05.2014.
10. Pathak, S.; Kundu, A.; Pramanik, A. Monobromomalononitrile: an efficient regioselective mono brominating agent towards active methylene compounds and enamines under mild conditions. *RSC Adv.* **2014**, 4, 20, 10180 – 10187.
11. Mohan, R. B.; Reddy, G. T.; Gangi Reddy, N. C. Substrate Directed Regioselective Monobromination of Alkyl Ketones Using N-Bromosuccinimide Catalysed by Active Aluminium Oxide: α -Bromination versus Ring Bromination. *ISRN Organic Chemistry.* **2014**; Article ID 751298.
12. Ahmetov, N. *Anorgaaniline keemia*; Valgus: Tallinn, Eesti, 1974, pp 367 – 368.
13. Atkins, P.W.; Overton, T. L.; Rourke, J.P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Oxford University Press: Great Britain, 2010, pp 377 – 378, 387 – 389.

14. *Standard Potentials in Aqueous Solution*; Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1985, pp 127 – 139.
15. Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed.; VCH: Weinheim, Germany, 2003, pp 75, 137 – 139.
16. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997.
17. *Handbook of solvents*; Wypych, G., Ed.; ChemTec Publishing: Toronto, Canada, 2001, p. 577.
18. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Grouch, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9th ed.; Brooks/Cole: Belmont, USA, 2013, pp 43-45, 302, 502 – 505, 1087 – 1090.
19. Mendham, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H.; Bassett, J. *Vogel's textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed.; Longman Group: Essex, United Kingdom, 1989, pp 384 – 400.
20. *Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, United States of America, 2010.
21. ChemExper Chemical Directory; <http://www.chemexper.com/> viimati alla laetud 16.05.2014.
22. Stenutz, R. *Tables for Chemistry*; <http://www.stenutz.eu/chem/> viimati uuendatud 15.03.2013.
23. Lew, R. B. Interference of nitrite in the iodometric determination of sulfite. *Journal of the A. S. S. B. T.* **1975**, 18, 3, 252 – 256.
24. Corman, J. Elimination of nitrite interference in iodometric sugar determinations. *Anal. Chem.* **1948**, 20, 984.
25. Popik, V. V. *e-Eros Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Ltd: Online, 2001, Nitrogen Dioxide.
26. CAMEO Chemicals. *Bromine*; <http://cameochemicals.noaa.gov/chemical/257> viimati alla laetud 10.05.2014.

9 Summary

Ida Rahu

Examining the formation reaction of *in situ* generated molecular bromine

Using brominated organic compounds is becoming more and more important in different fields. The main brominating method is using molecular bromine. However, it has several negative sides as bromine is harmful for people as well as for the whole environment. Therefore it is important to make brominating processes less dangerous. The aim of the present paper was to examine one reaction which involves generating molecular bromine *in situ*.

To do it, it was proved that the reaction occurs through redox mechanism, where the nitrate ions are the oxidizing agents and bromide ions are the reducing agent. With the help of iodometric titrating it was also found that in the process of the reaction, both nitrogen dioxide and nitrite ions form in the solution. This is an essential piece of information as it can be taken into account when initiating brominating reactions.

In the course of the work it was found that the reaction takes place in very different solvents. Water was the only solvent which proved impossible for the reaction to be carried out in. This refers that ions are more unstable in organic solvents as their solubility is not as strong as water solubility. This is why neutral compounds would rather occur in the process of the reaction. It was also noticed that it is possible to vary reaction rate by the amount of water added to the organic solvent.






The given reaction of generating molecular bromine *in situ* arouses interest for several different reasons. It is possible to change salts used in the reaction mix as the sources of bromide ions and nitrate ions. Apart from other reactions where molecular bromine is generated *in situ*, it is not necessary to use binary solvent system in this method. Also, the reaction can be carried out in several organic solvents and the reaction speed can be influenced by choosing different solvents. What is more, there is another crucial aspect: in the course of the reaction, molecular bromine forms evenly in the solution, which could guarantee selectivity when brominating highly reactive compounds.

Taking all this into account, the given brominating method should be definitely developed. Different brominating mixtures should be tested, varying solvents and substance quantities, to find optimal conditions (good selectivity, high yield, reasonable reaction time) to brominate substances.

10 Lisad

10.1 Broomi omadused

Tabel 11 Broomi ohutuskaart [26]

	Oht	Väärtus	Kirjeldus
	 Mõju tervisele	3	Võib põhjustada tõsiseid või jäädavaid kahjustusi.
	 Tuleohtlikkus	0	Ei ole kergesti süttiv.
	 Keemiline aktiivsus	0	Tavatingimusel stabiilne.
	 Eriomadused	OX	Oksüdeerija.

10.2 Lämmastikuühendite oksüdeerivad omadused happelises keskkonnas

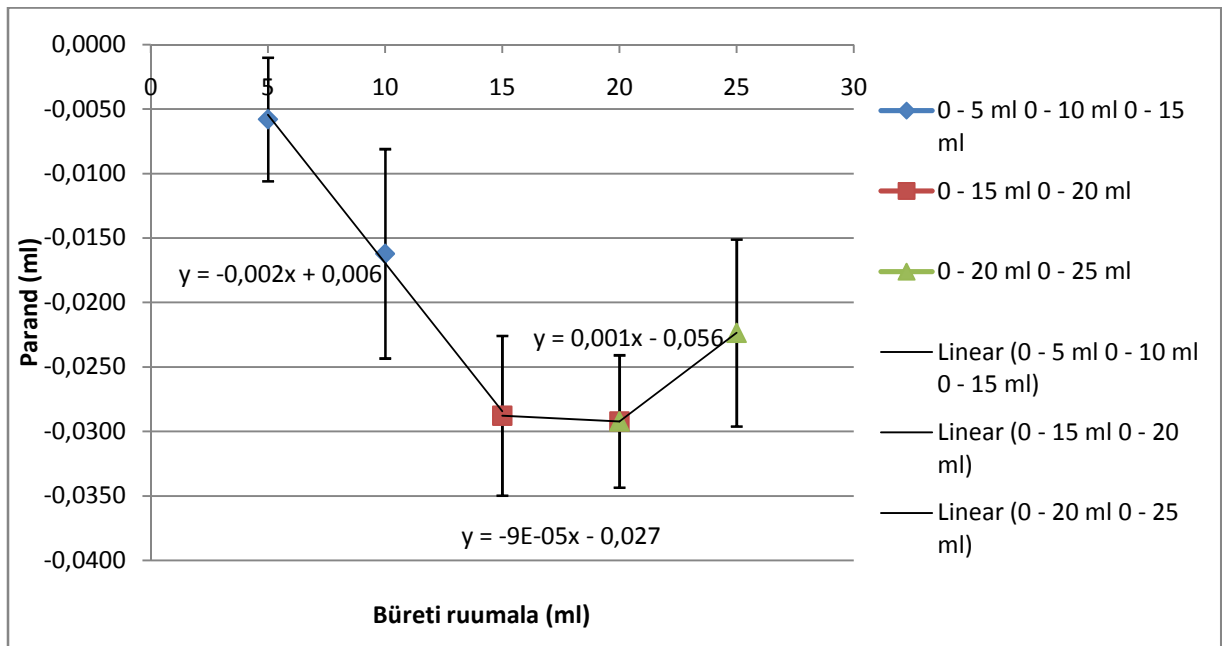
Tabel 12 Lämmastikuühendite oksüdeerivad omadused happelises keskkonnas [14].

Lämmastiku OA muutus ühendis	Poolreaktsioonid	E° (V)
V → IV	<ul style="list-style-type: none"> • $2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ • $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 0,803 • 0,775
V → III	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ • $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ • $\text{NO} + \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 2 \text{HNO}_2$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 0,934 • 0,835 • 0,517 (HNO₃, 25°C)
V → II	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 0,957 (0,960 – HNO ₃ , 25°C)
V → I	<ul style="list-style-type: none"> • $2 \text{NO}_3^- + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,116
V → 0	<ul style="list-style-type: none"> • $2 \text{NO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,246
V → -III	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{NO}_3^- + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3 \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 0,875
IV → III	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{NO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2$ • $\text{N}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{HNO}_2$ • $\text{NO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ • $\text{N}_2\text{O}_4 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{NO}_2^-$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,093 • 1,070 • 0,895 • 0,867
IV → II	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{NO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ • $\text{N}_2\text{O}_4 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,045 • 1,035
IV → I	<ul style="list-style-type: none"> • $2 \text{NO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,229
IV → 0	<ul style="list-style-type: none"> • $2 \text{NO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ • $\text{N}_2\text{O}_4 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,363 • 1,357
IV → -III	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{NO}_2 + 8 \text{H}^+ + 7 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$ • $\text{N}_2\text{O}_4 + 16 \text{H}^+ + 14 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{NH}_4^+ + 4 \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 0,897 • 0,890
III → II	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{NO}_2^- + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ • $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,202 • 0,996
III → I	<ul style="list-style-type: none"> • $2 \text{HNO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,297
III → 0	<ul style="list-style-type: none"> • $2 \text{NO}_2^- + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ • $2 \text{HNO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,520 • 1,454
III → -III	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{NO}_2^- + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$ • $\text{HNO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$ • $\text{NO}_2^- + 7 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ • $\text{NO}_2^- + 7 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ • $\text{HNO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 0,897 • 0,864 • 0,806 • 0,789 • 0,775
II → I	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{NO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,591
II → 0	<ul style="list-style-type: none"> • $2 \text{NO} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,678
II → -III	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{NO} + 6 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ • $\text{NO} + 5 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq})$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 0,836 • 0,727
I → 0	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,77

10.3 Büreti kalibreerimise tulemused

Tabel 13. Büreti kalibreerimise katseandmed

	$t_{\text{vesi}} (^{\circ}\text{C})$	22,8					23,2		
	$\rho_{\text{vesi}} (\text{g}/\text{cm}^3)$	0,9976					0,9975		
Vahemik	Kordused	1	2	3	4	5	1	2	3
0 - 5 ml	$m_{0-5\text{ ml_tühi}} (\text{g})$	18,1059	18,1067	18,1127	18,1145	18,1096	17,065	17,0642	17,0637
	$m_{0-5\text{ ml_veega}} (\text{g})$	23,0851	23,0794	23,0847	23,0958	23,0901	22,0507	22,0608	22,0514
	$m_{0-5\text{ ml}} (\text{g})$	4,9792	4,9727	4,972	4,9813	4,9805	4,9857	4,9966	4,9877
	$V_{0-5\text{ ml}} (\text{ml})$	4,9912	4,9847	4,9840	4,9934	4,9926	4,9982	5,0092	5,0002
0 - 10 ml	$m_{0-10\text{ ml_tühi}} (\text{g})$	18,1068	18,1104	18,109	18,1066	18,1066	17,0637	17,0636	17,0636
	$m_{0-10\text{ ml_veega}} (\text{g})$	28,0749	28,063	28,0434	28,0555	28,0709	27,0215	27,0368	27,0388
	$m_{0-10\text{ ml}} (\text{g})$	9,9681	9,9526	9,9344	9,9489	9,9643	9,9578	9,9732	9,9752
	$V_{0-10\text{ ml}} (\text{ml})$	9,9922	9,9767	9,9584	9,9730	9,9884	9,9828	9,9983	10,0003
0 - 15 ml	$m_{0-15\text{ ml_tühi}} (\text{g})$	18,1083	18,1061	18,1091	18,1123	18,1098	17,0635	17,0638	17,064
	$m_{0-15\text{ ml_veega}} (\text{g})$	33,0332	33,02	33,0454	33,048	33,0565	32,0008	32,0047	32,0045
	$m_{0-15\text{ ml}} (\text{g})$	14,9249	14,9139	14,9363	14,9357	14,9467	14,9373	14,9409	14,9405
	$V_{0-15\text{ ml}} (\text{ml})$	14,9610	14,9500	14,9724	14,9718	14,9829	14,9749	14,9785	14,9781
0 - 20 ml	$m_{0-20\text{ ml_tühi}} (\text{g})$	18,1082	18,1069	18,1083	18,1076	18,1078	17,0658	17,0655	17,0655
	$m_{0-20\text{ ml_veega}} (\text{g})$	38,036	38,028	38,0138	38,0399	38,0283	36,9804	36,9956	36,9883
	$m_{0-20\text{ ml}} (\text{g})$	19,9278	19,9211	19,9055	19,9323	19,9205	19,9146	19,9301	19,9228
	$V_{0-20\text{ ml}} (\text{ml})$	19,9760	19,9693	19,9537	19,9805	19,9687	19,9647	19,9802	19,9729
0 - 25 ml	$m_{0-25\text{ ml_tühi}} (\text{g})$	18,112	18,1116	18,1137	18,1095	18,109	17,0647	17,0643	17,068
	$m_{0-25\text{ ml_veega}} (\text{g})$	43,0202	43,0173	43,0238	43,0543	43,0236	41,979	41,9758	41,9902
	$m_{0-25\text{ ml}} (\text{g})$	24,9082	24,9057	24,9101	24,9448	24,9146	24,9143	24,9115	24,9222
	$V_{0-25\text{ ml}} (\text{ml})$	24,9685	24,9660	24,9704	25,0052	24,9749	24,9769	24,9741	24,9849



Joonis 8 Büreti kalibreerimisgraafik

Tabel 14 Büreti parandid

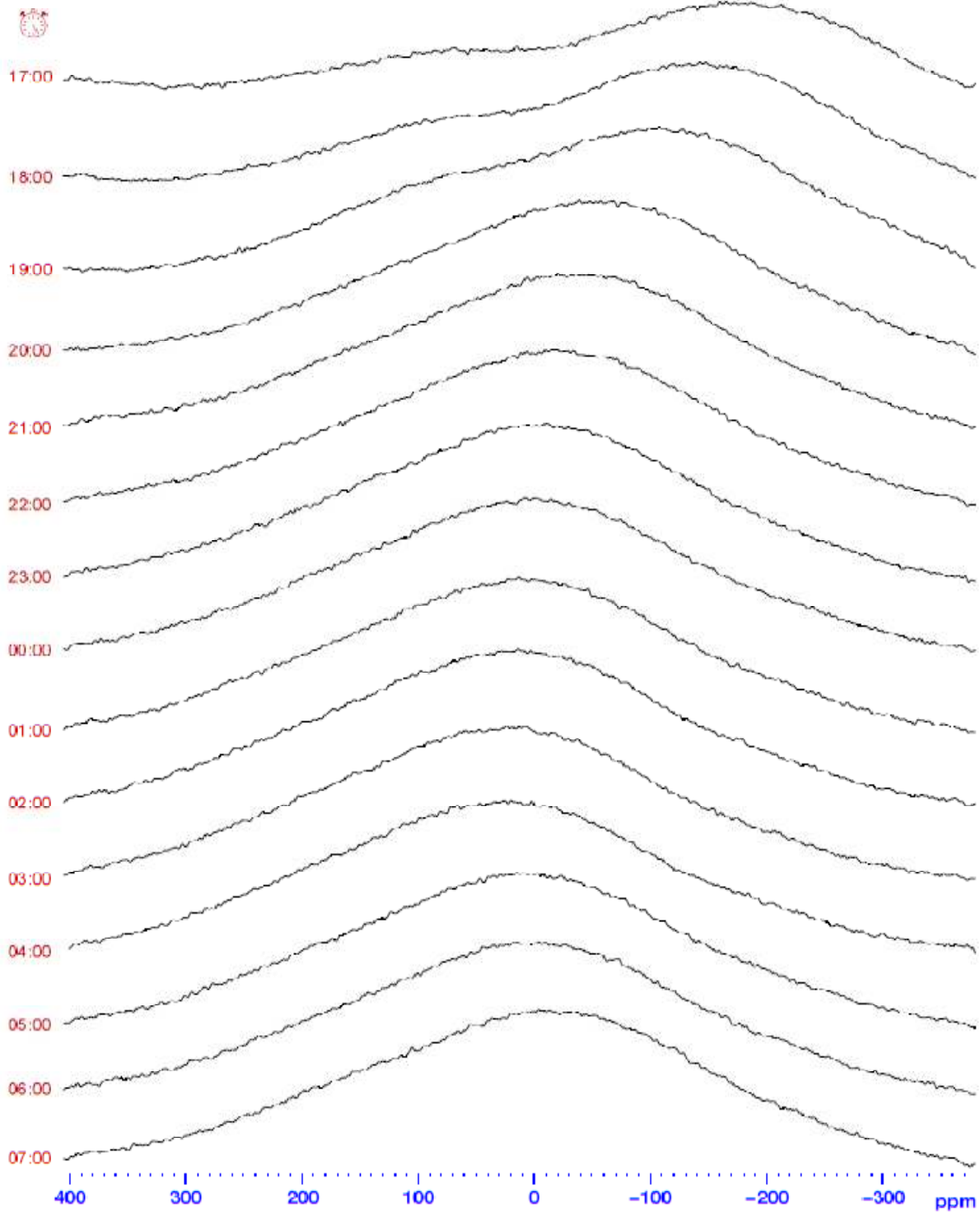
Vahemik	V_{keskmine} (ml)	$\sigma_{\text{eksperimentaalne}}$ (ml)	$\sigma_{\text{aritmeetiline keskmine}}$ (ml)	Parandid (ml)
0 - 5 ml	4,994	0,008	0,003	-0,006
0 - 10 ml	9,984	0,014	0,005	-0,016
0 - 15 ml	14,971	0,011	0,004	-0,029
0 - 20 ml	19,971	0,009	0,003	-0,029
0 - 25 ml	24,978	0,013	0,004	-0,022

10.4 Titrandi täpse kontsentratsiooni määramine

Tabel 15. Titrandi kontsentratsiooni määramine põhinev KIO₃.

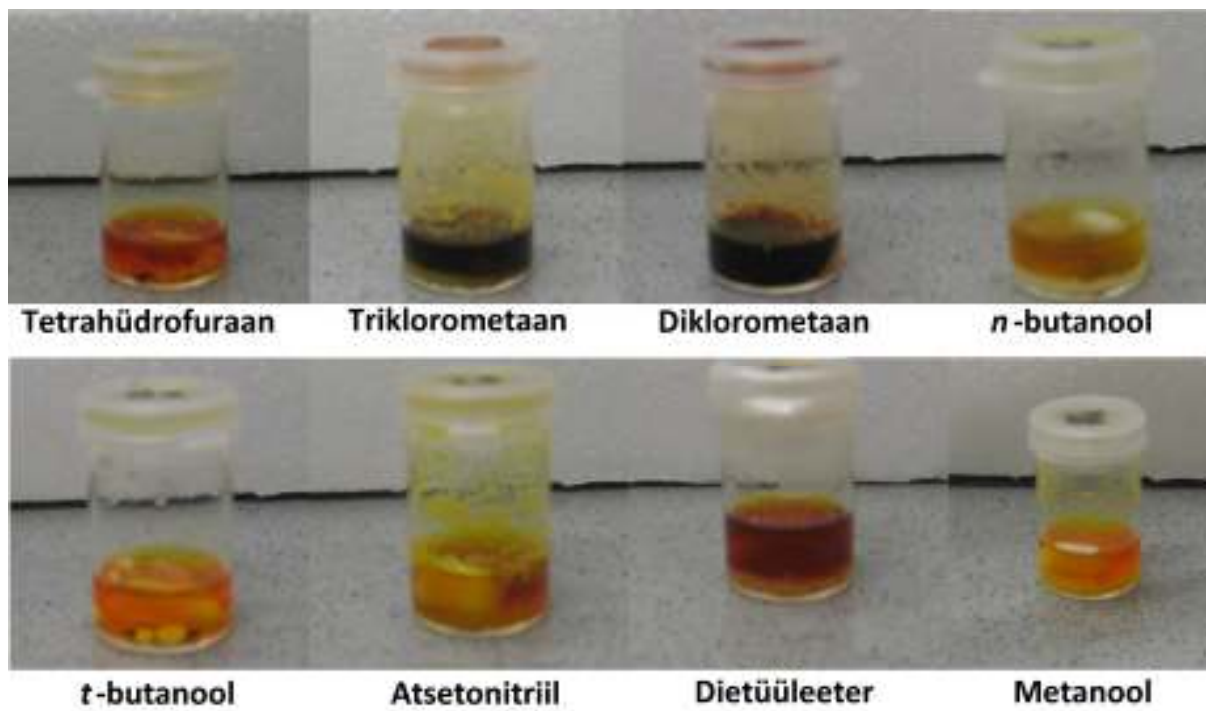
m_{KI} (g)	V_{KIO₃} (ml)	n_{KIO₃} (mol)	V_{Titrant} (ml)	n_{I₂} (mol)	n_{Titrant} (mol)	c_{Titrant} (M)
1,0003	25	2,57E-04	15,36	7,71E-04	1,54E-03	0,100
1,0002	25	2,57E-04	15,39	7,71E-04	1,54E-03	0,100
1,0002	25	2,57E-04	15,42	7,71E-04	1,54E-03	0,100
1,0001	25	2,57E-04	15,38	7,71E-04	1,54E-03	0,100
1,0002	25	2,57E-04	15,4	7,71E-04	1,54E-03	0,100
1,0002	25	2,57E-04	15,4	7,71E-04	1,54E-03	0,100
1,0001	25	2,57E-04	15,4	7,71E-04	1,54E-03	0,100
c_{Titrant kesk} (M)						0,100

14.9 mg NaBr + 7.3 mg KNO₃ in D₂O:sulfolane (0.25+0.75 mL);
2014-05-06 13:08 (12:08 NMR Time) -- added a few drops of 35% HCl;



Joonis 10 Reaktsiooni käigus võetud ⁸¹Br TMR spektrid

10.6 Broomi genereerimine erinevates solventides



Joonis 11 Broomi genereerimine erinevates solventides

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks jalõputööüldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, _____ Ida Rahu _____,

(autori nimi)

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

_____ IN SITU GENEREERITUD MOLEKULAARSE BROOMI _____

_____ TEKKEREAKTIOONI UURIMINE, _____

(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on _____ Ott Kekišev _____,

(juhendaja nimi)

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

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseksTartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu 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/Tallinnas/Narvas/Pärnus/Viljandis, **29.05.2014**