

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Keemia instituut
Analüütilise keemia õppetool

Helerin Roomet

Kooskõlaline happelisuse skaala 1,2-difluorobenseenis

Magistritöö (30 EAP)

Keemia

Juhendajad: Märt Lõkov, PhD

prof Ivo Leito, PhD

Tartu 2024

Sisukord

Kasutatud lühendid.....	3
1. Sissejuhatus	4
2. Kirjanduse ülevaade	5
2.1 Happe-aluse tasakaalud ja hapete tugevuste väljendamine	5
2.2 Lahustite omadused ja nende roll happe-aluse tasakaalude uurimisel	7
2.3 Meetodid hapete ja aluste tugevuste määramiseks	9
2.4 Lahustid happe-aluse tasakaalude uurimiseks.....	11
3. Eksperimentaalne osa	15
3.1 Kasutatud seadmed ja töövahendid	15
3.2 Kasutatud kemikaalid	16
3.3 ΔpK_a väärtuste mõõtmine ja arvutamine	18
4. Tulemused ja arutelu	24
4.1 Kooskõlaline happelisuse skaala 1,2-difluorobenseenis	24
4.2 Tulemuste võrdlus teiste mittevesikeskkondadega	29
4.3 Struktuur-happelisus sõltuvused	31
5. Kokkuvõte	36
6. Kasutatud kirjandus	37
7. Lisad	41
Lisa 1. Uuritud hapete struktuurvalemid	41
Lisa 2. Uuritud hapete UV-Vis spektrid.....	46
Lisa 3. Uuritud hapete ja kasutatud titrantide nimetused ning CAS-numbrid	63

Kasutatud lühendid

K_a – happe dissotsiatsioonikonstant

pK_a – happe dissotsiatsioonikonstandi negatiivne kümnendlogaritm

α – aktiivsus

ΔpK_a – kahe happe pK_a väärtuste vahe

f – aktiivsuskoeffitsient

ΔpK_{ip} – ioonpaarne ΔpK_a väärtus

K_{auto} – autoprotolüüsikonstant

pK_{auto} – autoprotolüüsikonstandi negatiivne kümnendlogaritm

HBD – ingl *hydrogen bond donor*, vesiniksideme doonor

HBA – ingl *hydrogen bond acceptor*, vesiniksideme aktseptor

ϵ_r – suhteline dielektriline läbitavus

UV-Vis – ultraviolet- ja nähtav (kiirgus)

TMR – tuumamagnetresonants

MeCN – atsetonitriil

DMSO – dimetüülsulfoksiid

DMF – dimetüülformamiid

DCE – 1,2-dikloroetaan

THF – tetrahüdrofuraan

DFB – 1,2-difluorobenseen

PTFE – polütetrafluoroetüleen

α – happe dissotsiatsioonimäär

σ_F – induktsiooni substituendikonstant

σ_R – resonantsi substituendikonstant

1. Sissejuhatus

Happed ja alused on olulised paljude keemiliste protsesside juures. Üks olulisemaid omadusi hapete-aluste puhul on nende tugevus ehk pK_a väärtus (aluste puhul selle konjugeeritud happe pK_a väärtus). Selleks, et saaks erinevate hapete ja aluste tugevusi võrrelda, on hea, kui kasutatavas lahustis on olemas pK_a skaala. Kui skaala "selgroog" on üles ehitatud usaldusväärsete võrdlusainete pK_a tugiväärtustest, on võimalik huvipakkuva happe või aluse pK_a väärtust sobivate võrdlusainete suhtes määrata. Happe või aluse umbkaudse tugevuse hindamise jaoks võib piisata ka sellest, kui on määratud mõne väga lähedase struktuuriga aine pK_a väärtus.

Sõltuvalt läbiviidavast protsessist on tarvis erinevate omadustega lahusteid. Hapete-aluste tugevused sõltuvad lahustist ja selle omadustest ning pK_a väärtused võivad lahustite vahel märgatavalt erineda. Seetõttu on mingite protsesside või omaduste ennustamiseks üldiselt soovitatav eksperimentaalselt määrata pK_a väärtused samas lahustis, kus toimuvad uuritavad protsessid või mille kohta käivad uuritavad omadused.

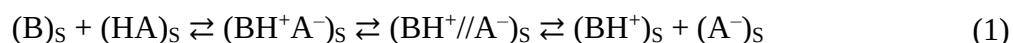
1,2-difluorobenseen (DFB) on lahusti, mida iseloomustavad järgmised omadused: suures plaanis madal, kuid halogenosüivesiniku kohta võrdlemisi kõrge polaarsus ja sellest tulenevalt piisav lahustav võime ka polaarsete ühendite (sealhulgas ioonsete ühendite) jaoks, keemiline ja elektrokeemiline inertsus ning nõrgad happelis-aluselised omadused. DFB ei ole niivõrd levinud mittevesilahusti nagu atsetonitriil (MeCN), dimetüülsulfoksiid (DMSO), 1,2-dikloroetaan (DCE) jt. Siiski on DFB leidnud kasutust erinevates rakendustes, näiteks metallorgaaniliste jm ühendite sünteesis, nende ühendite omaduste uurimisel või elektrokeemias, siis kui levinumad mittevesilahused ei ole teatud puuduste tõttu sobinud.

DFB keskkonnas pole varem põhjalikult ja süstemaatiliselt ainete pK_a väärtusi määratud. Samas, DFB on kasulike omadustega lahusti erinevate rakenduste jaoks, milledest nii mõnedeski tegutsevad happed või alused ja nende ioonsed vormid. Seetõttu võiks hapete-aluste tugevuste tundmine selles lahustis aidata ennustada ja lahti mõtestada erinevaid protsesse, kus happed-alused rolli mängivad. Käesoleva töö eesmärgiks oli luua kooskõlaline happelisuse skaala 1,2-difluorobenseenis, mille "selgroog" koosneks usaldusväärsetest tugiväärtustest ja mida oleks võimalik hiljem kasutada teiste huvipakkuvate hapete pK_a väärtuste määramiseks. Lisaeesmärgiks oli võrrelda hapete käitumist DFB ja MeCN ning DFB ja DCE keskkondade vahel.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Happe-aluse tasakaalud ja hapete tugevuste väljendamine

Brønsted-Lowry teooria järgi on happed vesinikiooni (H^+) doonorid ja alused on vesinikiooni aktseptorid [1]. Happe HA ja aluse B vahelist reaktsiooni lahustis S kirjeldab üldistavalt järgnev võrrand:



Alaindeks S sulgude järel tähendab, et sulgudes olevad osakesed on solvateeritud lahusti S molekulide poolt ja neil on ühine solvaatkate. Esimeses etapis toimub happe HA ioniseerimine aluse B poolt ja vesinikiooni ülekanne alusele. Moodustub kontaktioonpaar, mida hoiavad koos elektrostaatilised jõud ja millel on ühine solvaatkate. Teises etapis moodustub solvent-eraldatud ionpaar. Ioonid ei ole teineteisest veel täielikult eraldatud, kuid nende vahele on juba moodustunud õhuke solvendikiht. Võib öelda, et mõlemale ioonile on juba tekkinud eraldi solvaatkatted, kuid need veel puutuvad kokku. Kolmandas etapis on ionpaar piisavalt dissotsieerunud, et on tekkinud vabad solvateeritud ioonid, millel on oma individuaalsed solvaatkatted. See, millisel määral lahusti suudab ioone üksteisest eraldada, sõltub lahusti omadustest: eelkõige polaarsusest ja ioone solvateerivast võimest. [1]

Kui võrrandis 1 on aluseks B lahusti S, siis on tegemist HA dissotsiatsiooniga lahustis S:



Võrrandi 2 põhjal saab defineerida happe dissotsiatsioonikonstandi K_a (võrrand 3), mida kasutatakse hapete tugevuste iseloomustamiseks. Kuna dissotsiatsioonikonstantide väärtused võivad varieeruda mitmetes kuni mitmetes kümnetes suurusjärgudes, siis kasutatakse tavaliselt dissotsiatsioonikonstandi negatiivset kümnendlogaritmi pK_a , et saada praktikas mugavamad väärtused. [2]

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

a on selle järel sulgudes oleva osakese aktiivsus. Kui tegemist on lahjade lahustega, võib lahusti aktiivsuse $a(S)$ lugeda ligikaudu konstantseks ja arvestada dissotsiatsioonikonstandi K_a sisse.

Mittevesikeskkondades on solvateeritud vesinikiooni aktiivsuse $a(SH^+)$ ehk sisuliselt keskkonna pH määramine keeruline. Keskkonna pH korrektne mõõtmine mittevesikeskkondades on problemaatiline, eeskätt seetõttu, et tingituna erinevatest assotsiatsiooniprotsessidest esineb solvateeritud prooton neis arvukate erinevate osakeste kujul.

See toob kaasa olulised raskused solvateeritud prootoni aktiivsuse defineerimisel ja mõõtmisel, mis enamiku madala polaarsusega lahustite (sealhulgas DFB) puhul ei ole praeguseks ajaks ületatud. Madala aluselisusega lahustites toimub hapete iseeneslik dissotsiatsioon ka väga piiratud määral ja ei pruugi olla üldse eksperimentaalselt mõõdetav. Selle probleemi vältimiseks saab uurida tasakaalu kahe happe HA_1 ja HA_2 ning nende konjugeeritud aluste A_1^- ja A_2^- vahel (võrrand 4). Eksperimentaalselt määratakse sel juhul hoopis ühe happe tugevust teise suhtes ehk pK_a väärtuste vahet ΔpK_a (võrrand 5). [3,4]



$$\Delta pK_a = pK_a(HA_1) - pK_a(HA_2) = \frac{a(A_1^-) \cdot a(HA_2)}{a(HA_1) \cdot a(A_2^-)} \quad (5)$$

Võrrandist 5 on välja taandunud liige $a(SH^+)$. Seetõttu on mittevsesikeskkondades selline lähenemine eelistatud, kuna kõrvaldab vajaduse määrata keskkonna pH-d. Kui kaks hapet on sama laengutüübiga, siis võib eeldada, et mõlema happe aniooni ja neutraalse vormi aktiivsuskoeffitsientide suhted $f(HA_1)/f(A_1^-)$ ja $f(HA_2)/f(A_2^-)$ on võrdsed sõltumata keskkonna pH-st. Sel juhul taanduvad need võrrandist 5 välja ning osakeste aktiivsused saab asendada nende tasakaaluliste kontsentratsioonidega. [5]

Võrrandid 3 ja 5 kehtivad siis, kui osakesed esinevad lahuses vabade ioonidena. Mittevsesikeskkondade dielektriline läbitavus ja ioone solvateeriv võime on sageli ebapiisavad, et ioone üksteisest eraldada. Rangelt võttes on sel juhul tegemist ionpaarsete happelisustega ning ionpaarne ΔpK_a (ΔpK_{ip}) on defineeritud järgmiselt:



$$\Delta pK_{ip} = pK_a(HA_1) - pK_a(HA_2) = \frac{a(BH^+A_1^-) \cdot a(HA_2)}{a(HA_1) \cdot a(BH^+A_2^-)} \quad (7)$$

Võrrandites 6 ja 7 tähistab BH^+ protoneeritud aluselist molekuli, mis käitub vastasioonina happeanioonile ja moodustab sellega koos ionpaari. Samas, kui ionpaardumine mõjutab mõlema happe aniooni samamoodi ning ionpaarides ei esine spetsiifilisi vastasmõjusid, eelkõige vesiniksidemeid, siis võib eeldada, et $\Delta pK_{ip} \approx \Delta pK_a$. [5] Sellest eeldusest lähtutakse ka käesolevas töös, mistõttu kasutatakse läbivalt tähistust ΔpK_a , kuigi DFB keskkonnas esineb ionpaardumine ja mõõdetud suurused on rangelt võttes ΔpK_{ip} väärtused.

2.2 Lahustite omadused ja nende roll happe-aluse tasakaalude uurimisel

Lahusti SH enda happelisi ja aluselisi omadusi iseloomustab autoprotolüüs (võrrand 8). Kvantitatiivselt saab selle kaudu lahusti happelisi-aluselisi omadusi väljendada autoprotolüüsikonstandi K_{auto} kaudu või kasutades K_{auto} negatiivset kümnendlogaritmi pK_{auto} (võrrand 9). [1]



$$pK_{\text{auto}} = -\log(K_{\text{auto}}) = -\log [a(\text{SH}_2^+) \cdot a(\text{S}^-)] \quad (9)$$

pK_{auto} väärtuste järgi saab lahusteid tinglikult jagada aprotoonseteks ($pK_{\text{auto}} > 20$) ja protoonseteks ($pK_{\text{auto}} < 20$). Protoonsetel lahustitel on tugevad happelised ja aluselised omadused, aprotoonsetel lahustitel on happelised ja aluselised omadused väljendunud väga nõrgalt või üldse mitte. [1]

Kuna paljudel lahustitel esinevad happelised ja/või aluselised omadused, siis sõltuvad hapete ja aluste tugevused keskkonnast, milles nad lahustatud on. Mida tugevam alus on lahusti, seda ulatuslikumalt saavad happed selles lahustis deprotoneeruda. Tugevaim hape, mis saab lahustis SH dissotsieerumata kujul eksisteerida, on protoneeritud lahustimolekul (SH_2^+). Kõik happed, mis on tugevamad kui SH_2^+ , on selles lahustis peaaegu täielikult dissotsieerunud ja nende pK_a väärtusi ei ole seetõttu võimalik sellises lahustis eristada. Selliseid lahusteid nimetatakse nivelleerivateks, kuna osakesest SH_2^+ tugevamate hapete tugevused nivelleeritakse SH_2^+ tasemele. Sarnane olukord eksisteerib aluste puhul. Tugevaim alus lahustis saab olla deprotoneeritud lahustimolekul (S^-). Kõik alused, mis on tugevamad kui S^- , on lahustis SH peaaegu täielikult protoneeritud ja taaskord ei ole võimalik nende tugevusi sellises lahustis eristada. Osakesest S^- tugevamate aluste tugevused nivelleeritakse S^- tasemele. Vastandiks nivelleerivatele lahustitele on diferentseerivad lahustid, mille happelised-aluselised omadused on väga nõrgad ning seetõttu on võimalik eristada rohkemate hapete (ja aluste konjugeeritud hapete) pK_a väärtusi võrreldes nivelleerivate lahustitega. [1,6]

Hapete ja aluste tugevuste määramiseks sobivad seetõttu kõrge pK_{auto} väärtusega lahustid. Selliste lahustite happelised ja aluselised omadused on väga nõrgad ja sellest tulenevalt on võimalik määrata pK_a väärtusi palju laiemas vahemikus.

Kaudselt iseloomustab lahusti happelisi-aluselisi omadusi selle võime käituda vesiniksideme doonorina (HBD) või vesiniksideme aktseptorina (HBA). Tavaliselt käituvad protoonsed lahustid vesiniksideme doonorina ja aprotoonsed lahustid mitte, amfiprotoonsetel lahustitel on

nii HBD kui HBA võime olemas. HBD võimega lahustid solvateerivad paremini anioone, HBA võimega lahustid solvateerivad paremini katioone. HBD ja HBA võime iseloomustavad lahusti happelisust ja aluselist kaudselt seetõttu, et Brønsted-Lowry teooria järgi hape loovutab vesinikiooni (ja alus liidab prootoni enda külge), vesiniksideme moodustumisel sellisel kujul prootoni loovutamist ja liitmist aga ei toimu. Samas, happelised molekulid on üldjuhul ka head vesiniksideme doonorid ning aluselised molekulid head vesiniksideme aktseptorid. [1,7]

Lahusti suhteline dielektriline läbitavus ϵ_r iseloomustab selle võimet eraldada laenguid. ϵ_r väärtuse järgi võib lahustid tinglikult jagada polaarseteks ($\epsilon_r > 20$) ja mittepolaarseteks ($\epsilon_r < 20$). Kõrge ϵ_r väärtusega lahustites on soodustatud laengute eraldumine ja seetõttu ka hapete dissotsiatsioon, samuti on ionipaaride (vt võrrand 1) tekkimise tõenäosus väiksem. Üldistatud kujul võib öelda, et kui lahusti $\epsilon_r < 10 \dots 15$, siis esinevad kõik ioonid ionipaaride kujul, seda ka madalatel kontsentratsioonidel. Kui lahusti $\epsilon_r > 40$, siis on enamik ioone lahuses vabade ioonidena. Vahepealse ϵ_r väärtusega lahustites määravad ionipaardumise ulatuse lahusti muud omadused, ionide omadused ja ionide kontsentratsioon. [1,7] Käesolevas töös kasutatud lahusti 1,2-difluorobenseeni ϵ_r väärtus on piisavalt väike ($\epsilon_r \approx 14$ [8]), mistõttu ionipaardumine toimub selles lahustis juba madalatel kontsentratsioonidel.

Lisaks ionipaardumisele võivad peamiselt neutraalsete hapete korral lahuses esineda ka homo- ja heterokonjugatsioon ehk vesiniksideme moodustumine neutraalse happe ja tema aniooni vahel. Neutraalne hape käitub vesiniksideme doonorina ning happeanioon käitub vesiniksideme aktseptorina. Homokonjugatsioonil interakteeruvad sama happe neutraalne vorm ja anioon, heterokonjugatsioonil on neutraalne hape ja happeanioon erinevat päritolu. Need protsessid on soodustatud samuti pigem vähepolaarsetes keskkondades ja siis, kui lahusti anioone solvateeriv võime ei ole piisav. Konjugatsioon on soodustatud ka siis, kui happeanioon on väike ja/või lokaliseeritud laenguga. Konjugatsiooni ulatus on maksimaalne siis, kui neutraalset hapet ja happeaniooni on lahuses võrdsel määral. [6,7]

Nii homo- kui heterokonjugatsiooni ulatus on lahuses väike, kui hapete anioonid on mahukad ja delokaliseeritud laenguga, samuti kui kasutatud kontsentratsioonid on madalad. Käesolevas töös uuritud hapete puhul on nimetatud tingimused täidetud.

2.3 Meetodid hapete ja aluste tugevuste määramiseks

UV-Vis spektromeetria

Uuritava happe lahust tiitritakse ning mõõdetakse selle neelduvust teatud lainepikkuste vahemikus. Spektrite abil määratakse uuritava happe neutraalse ja anioonse vormi aktiivsuste suhted erinevate keskkonna pH väärtuste juures. Kui on võimalik keskkonna pH väärtust ka täpselt määrata, saab arvutada happe absoluutse pK_a väärtuse (võrrand 3). Nagu alapeatükis 2.1 mainiti, kasutatakse mittevsesikeskkondades tihti peale suhtelist mõõtemetodit, mis eemaldab vajaduse määrata keskkonna pH väärtust. Sel juhul tiitritakse kahe happe segu ning mõõdetakse titrandi lisamise järel lahuse spektreid. Spektraalandmetest leitakse mõlema happe neutraalse ja anioonse vormi aktiivsuste suhted, mille abil arvutatakse ΔpK_a väärtus. Suhtelise mõõtemetodi puhul on siiski võimalik ka absoluutseid pK_a väärtusi määrata, kui suhteliste mõõtmiste kaudu siduda tundmatu pK_a väärtusega hape mõne teise happega, mille absoluutne pK_a väärtus on usaldusväärselt määratud. [4,5]

UV-Vis spektromeetrilise meetodi kasutamiseks peab vähemalt ühel uuritavatest ainetest leiduma molekulis kromofore, mis põhjustaksid kasutatavas lainepikkuste vahemikus neelduvust ning aine neutraalse ja ioonse vormi spektrid peavad olema piisavalt erinevad (molaarsed neeldumiskoeffitsiendid peavad kasutatud lainepikkustel piisavalt erinema). Samuti ei tohiks uuritava aine ja võrdlusaine spektrid olla liialt sarnased. Lahusti võiks neelduvust omada võimalikult lühikestel lainepikkustel ning uuritavad ained võimalikult pikkadel lainepikkustel. Ainepaari mõõdetav ΔpK_a väärtus võiks usaldusväärse tulemuse saamiseks jääda alla 1,5. Meetodit ei saa kasutada, kui lahuses on lisandeid, mille spekter kasutatavas lainepikkuste vahemikus tiitrimise käigus muutub (ei ole probleem, kui lisand neelab, aga selle spekter tiitrimise käigus ei muutu) või mis mõnel muul moel mõjutavad uuritavate ainete spektreid kasutatud lainepikkuste vahemikus. [9,10]

UV-Vis spektromeetrilise meetodi oluliseks eeliseks on võimalus kasutada madalaid kontsentratsioone ($n \cdot 10^{-6} \dots n \cdot 10^{-4}$, sõltuvalt ainest). See tähendab, et ainekulu on väga väike, mõõtmiste jaoks piisab vaid mõnest milligrammist ainest. Samuti aitab madalate kontsentratsioonide kasutamine sõltuvalt lahustist kas vähendada või täielikult vältida erinevaid assotsiatsiooniprotsesse: ioonpaardumist ning homo- ja heterokonjugatsiooni. Spektrite abil on lihtsasti võimalik näha kõrvalisi protsesse, kui neid peaks esinema, veenduda tiitrimisreaktsiooni pöörduvuses ning veenduda ainete spektraalses puhtuses. Meetod on väga

sobiv madala polaarsusega keskkondade jaoks, sest kasutades suhtelist mõõtemetodit ei ole vaja määrata keskkonna pH väärtust. [4,10,11]

Potentsiomeetria

Potentsiomeetria on võrdlemisi lihtne ja odav meetod pK_a väärtuste määramiseks vesilahustes. Uuritavat ainet tiitritakse ning pärast igat titrandi lisamist mõõdetakse lahuse pH. Luues tiitrimiskõvera, kus y-teljel on lisatud titrandi kogus ja x-teljel on pH, on võimalik graafiku käänupunktist leida uuritava aine pK_a väärtus, mis on selles punktis võrdne pH väärtusega. Potentsiomeetrilise tiitrimise puuduseks võrreldes UV-Vis spektromeetrilise tiitrimisega on vajadus kõrgemate kontsentratsioonide järele (u 10^{-4} M ja rohkem). Selliste kontsentratsioonide juures ei pruugi madala polaarsusega ja nõrga ioone solvateeriva võimega lahustites uuritavad ained (täielikult) lahustuda. Taaskord on probleemiks ka pH mõõtmine, mis on mittevesikeskkondades raskendatud või üldse võimatu eelmistes alapeatükkides toodud põhjustel. Potentsiomeetrilisel tiitrimisel ei ole võimalik ka tiitrimisprotsessi kulgemist jälgida nii nagu see on võimalik UV-Vis spektromeetria korral spektrite abil. Protsessi jälgimine on kriitiliselt oluline, sest selle abil saab veenduda, et uuritavad ained on piisavalt puhtad ja et tiitrimise käigus ei toimu kõrvalisi protsesse. [2,9,12]

Tuumamagnetresonantsspektroskoopia (TMR)

TMR meetodiga mõõdetakse uuritava happe molekulis mõne TMR-aktiivse tuuma keemilist nihet erineva pH väärtusega lahustes. Keemilise nihke suurus sõltub sellest, millises ulatuses on uuritav hape deprotoneerunud. Mõõtes keemilisi nihkeid uuritavatele ainete kui ka ainete segudele, on võimalik otse keemiliste nihete väärtuseid kasutades arvutada uuritava hapetepaari ΔpK_a väärtus. Suhteline mõõtmismeetod on jällegi eelistatud mittevesikeskkondades, kuid võimalik on määrata ka absoluutseid pK_a väärtusi, kui täpne pH mõõtmine on võimalik. [9,13]

TMR meetod on universaalsem võrreldes UV-Vis spektromeetriaga. Happe molekulis ei ole vaja kromofoori vaid mõnda TMR-aktiivset tuuma. Lisandid segavad samuti vähem kui UV-Vis spektromeetria korral – lisandi kogus ei ole oluline seni kuni uuritava happe signaal on lisandi signaalist lahutatud. TMR meetodi puudusteks on vajadus kõrgemate kontsentratsioonide järele (üldiselt 10–100 korda kõrgem kui UV-Vis spektromeetriat kasutades) ja lahusti kuivuse saavutamine on keerulisem, kuna mõõtmise jaoks tuleb lahused kuivkapist välja viia. Madala polaarsusega keskkondades on need puudused eriti võimendatud. [9,13]

Meetodi valimine käesoleva töö jaoks

Käesolevas töös otsustati kasutada pK_a väärtuste määramiseks UV-Vis spektromeetriat, lähtudes selle eelistest potentsiomeetria ja TMR meetodi ees mittevesikeskkondades. DFB on madala polaarsusega lahusti, mistõttu on eelistatud meetod, mille kasutamisel saab mõõtmised läbi viia võimalikult madalatel kontsentratsioonidel, vältimaks probleeme uuritavate ainete lahustumise või keerukate assotsiatsiooniprotsessidega. TMR ja potentsiomeetrilise meetodi jaoks vajaminevate kontsentratsioonide juures ei pruugi kõik selles töös uuritud ained piisavalt lahustuda ja võivad tekkida ionpaaridest suuremad assotsiaadid. Potentsiomeetriline meetod ei ole soodne lisaks veel seetõttu, et nõuaks pH määramist, mis ei pruugi praktiliselt üldse võimalik olla, ning ei võimalda tiitrimisprotsessi jälgida. UV-Vis spektromeetrial ei ole eelmainitud puudusi.

2.4 Lahustid happe-aluse tasakaalude uurimiseks

Traditsiooniliselt happe-aluse tasakaalude uurimiseks kasutatavad lahustid

Üldiselt on happe-aluse tasakaalude uurimiseks eelistatud lahustid, millel on kõrged ϵ_r ja pK_{auto} väärtused. Sõltuvalt sellest, millise tugevusega happeid või aluseid soovitakse uurida, tuleb silmas pidada ka lahusti enda happelisi-aluselisi omadusi. Tabelis 1 on toodud kokkuvõtte mõnedest traditsiooniliselt happe-aluse tasakaalude uurimiseks kasutatavatest lahustitest ja nende omadustest, mida eelmises alapeatükis kirjeldati. Võrdluseks on toodud ka käesolevas töös kasutatud lahusti 1,2-difluorobenseen.

Vesi on üks enamlevinuid lahusteid happelisi-aluseliste omaduste uurimiseks. Vesi on polaarne ja kõrge suhtelise dielektrilise läbitavusega ($\epsilon_r = 78$ [8]), mistõttu vesi lahustab hästi polarseid aineid, sealhulgas ioone. Vee enda tugevate happeliste ja aluseliste omaduste tõttu on hästi stabiliseeritud nii anioonid kui ka katioonid. Samuti ei ole nende omaduste tõttu vees soodustatud ionpaaride teke. Veetes on olemas usaldusväärsed meetodid pH määramiseks ja seetõttu on olemas ka usaldusväärne pH skaala [12]. Vee enda ulatusliku autoprotolüüsi ($pK_{\text{auto}} = 14$ [1]) tõttu on aga keeruline uurida tugevaid happeid ja aluseid, mille tugevused saavad vees nivelleeritud. pK_a väärtuste määramine sobib eelkõige keskmise tugevusega hapetele-alustele. Veetes on keeruline uurida ka vähe- ja mittepolaarseid aineid, kuna need kipuvad vees halvasti või üldse mitte lahustuma.

Tabel 1. Mõned happe-aluse tasakaalude uurimiseks kasutatavad lahustid ja nende omadused.^a

Lahusti	ϵ_r ^b	pK_{auto} ^c	HBD võime ^{b,c}	HBA võime ^{b,c}
H ₂ O	78	14	tugev	tugev
dimetüülsulfoksiid (DMSO)	47	33	väga nõrk	tugev
dimetüülformamiid (DMF)	37	29	puudub	tugev
atsetonitril (MeCN)	36	≥ 33	nõrk	nõrk
1,2-dikloroetaan (DCE)	10	väga kõrge ^d	puudub	puudub
tetrahüdrofuraan (THF)	7,5	väga kõrge ^d	puudub	mõõdukas
1,2-difluorobenseen (DFB)	14	väga kõrge ^d	puudub	nõrk

^a ϵ_r – suhteline dielektriline läbitavus, pK_{auto} – autoprotolüüsikonstandi negatiivne kümnendlogaritm, HBD – vesiniksideme doonor, HBA – vesiniksideme aktseptor. ^b Allikas [8].

^c Allikas [1]. ^d Paljude vähe- ja mittepolaarsete lahustite n-ö tõelised pK_{auto} väärtused on mõõdetamatult suured, kuna autoprotolüüs toimub väga piiratud määral. Selliste lahustite eksperimentaalsed ehk näilised pK_{auto} väärtused on määratud lahustis esinevate happeliste ja aluseliste lisandite poolt, milleks eelkõige on vesi. [7]

Tulenevalt vee mõnedest piirangutest happe-aluse tasakaalude uurimisel, kasutatakse sageli erinevaid mittevesikeskkondasid, näiteks atsetonitril (MeCN) [10,14], dimetüülsulfoksiid (DMSO) [15], dimetüülformamiid (DMF) [6,16], 1,2-dikloroetaan (DCE) [17,18] ja tetrahüdrofuraan (THF) [19–21]. Kõik nimetatud lahustid on kõrge pK_{auto} väärtusega, mistõttu võib neid nimetada diferentseerivateks lahustiteks ning nendes on võimalik määrata pK_a väärtusi palju laiemas vahemikus kui vees. MeCN, DMSO ja DMF on piisavalt polaarsed lahustid (vt Tabel 1), et madalatel kontsentratsioonidel on võimalik ionipaardumist maha suruda. DCE ja THF on aga nii madala polaarsusega, et nendes toimub ka madalatel kontsentratsioonidel ionipaardumine, mistõttu eksperimentaalselt on määratavad vaid ionipaarsed pK_a väärtused.

MeCN on levinud lahusti happe-aluse tasakaalude uurimiseks. Kuigi ionipaardumist on võimalik selles lahustis vältida, siis võib esineda homokonjugatsioon näiteks fenoolide ja

karboksüülhapete puhul, mille anioonid saavad konjugatsiooni kaudu täiendavat stabilisatsiooni. MeCN ise on nõrkade aluseliste ja väga nõrkade happeliste omadustega, mistõttu sobib MeCN eelkõige tugevate hapete ning keskmiste kuni nõrkade aluste uurimiseks. Väga tugevate aluste ja väga nõrkade hapete uurimiseks MeCN aga ei sobi, kuna selle käigus tekivad tugevalt aluseline keskkond (tingitud uuritavatest ainetest või kasutatavatest titrantidest) hakkab lahustit ennast lagundama. [4,7] DMSO on samuti väga levinud lahusti pK_a väärtuste määramiseks ning ϵ_r väärtuse poolest on tegemist isegi mõnevõrra polaarsete lahustiga kui MeCN. Kuid võrreldes MeCN keskkonnaga on DMSO aluselised omadused oluliselt tugevamad, mistõttu ei sobi see lahusti tugevate hapete uurimiseks. Samas sobib DMSO nõrkade ja keskmise tugevusega hapete uurimiseks. [15,22] DMF on mõnevõrra tugevamate aluseliste omadustega kui MeCN, kuid ei ole nii tugev alus kui DMSO. Seetõttu ei sobi DMF tugevate hapete uurimiseks, ent sobib keskmise tugevusega ja nõrkade hapete ning ka tugevate aluste uurimiseks. [7,23]

Võrreldes teiste lahustitega, mida siin alapeatükis kirjeldatud on, puuduvad DCE keskkonnal happelised ja aluselised omadused peaaegu täielikult, mistõttu võiks see lahusti ideaalis sobida tugevate kuni nõrkade hapete ja aluste pK_a väärtuste määramiseks. DCE on aga ebastabiilne tugevalt aluselises keskkonnas, nagu MeCN, mistõttu väga nõrkade hapete ja väga tugevate aluste uurimiseks see lahusti ei sobi. Küll aga saab selles edukalt uurida nt väga tugevaid happeid. [5,17] THF on polaarsuselt lähedane DCE keskkonnaga. THF keskkonnal on peaaegu olematud happelised omadused, kuid aluselised omadused on sellel lahustil tugevamalt avaldunud. THF aluselised omadused on isegi veidi tugevamad kui MeCN keskkonnal, kuid THF on stabiilsem tugevalt aluselises keskkonnas, mistõttu sobib THF paremini tugevate aluste uurimiseks. Tugevate hapete ja nõrkade aluste uurimiseks THF aga ei sobi, sest tugevalt happeline keskkond hakkab mõne aja möödudes lahustit polümeriseerima. [7,11]

Käesolevas töös kasutatud lahusti 1,2-difluorobenseen

1,2-difluorobenseen (DFB) on sarnaselt DCE ja THF keskkondadega madala polaarsusega lahusti, kus ioonid esinevad ionpaaridena ning mõõdetavad pK_a väärtused vastavad seega ionpaaridele, mitte vabadele ionidele. Samas on DFB suhteline dielektriline läbitavus ($\epsilon_r = 14$ [1]) halogenosüivesiniku kohta võrdlemisi kõrge, enamikul halogenosüivesinikel on $\epsilon_r = 2...11$ [1]. See aitab kaasa DFB võimele lahustada neutraalseid, aga ka mitmeid ioonseid ühendeid. DFB keskkonnas lahustuvad eelkõige sellised ioonsed ühendid, mille ioonides on võimalik laengut efektiivselt delokaliseerida üle mahuka konjugeeritud süsteemi. Selle kaudu

onioon madala polaarsusega keskkonnas stabiilsem. Lisaks on sellistest suurtest ioonidest koosnevate ioonsete ühendite kristallivõre nõrgem, mis samuti soodustab lahustumist.

DFB enda happelised-aluselised omadused on väga nõrgad, peaaegu olematud, ja see on happelise tasakaalude uurimise seisukohast väga soodne. Seda seetõttu, et kui lahusti enda happeliseliselised omadused on väga nõrgad, on selles lahustis võimalik määrata palju rohkemate (nii tugevamate kui ka nõrgemate) hapete pK_a väärtusi võrreldes lahustitega, mis on ise tugevad happed/alused [7]. Seega on DFB diferentseeriv lahusti ning lahusti enda omadused ei sea olulisi piire sellele, millises vahemikus saaks pK_a väärtusi määrata. Samas nõrkadest happeliseliselistest omadustest tingituna ei dissotsieeru ega ioniseeru happed ja alused DFB keskkonnas iseeneslikult (lahusti toimel).

DFB keskkonnale on omased ka keemiline ja elektrokeemiline inertsus (lai elektrokeemilise stabiilsuse vahemik ehk lahusti ei oksüdeeru ega redutseeru kergesti) ning nõrk koordineerumisvõime (nõrk elektronpaari doonor). Nende ja ka eelmistes lõikudes toodud omaduste tõttu on DFB-d peetud väärtuslikuks lahustiks nt metallorgaanilises keemias ja elektrokeemias [24–27]. DFB eelistena MeCN, DMSO ja THF ees on toodud välja, et võrreldes nende lahustitega ei kipu DFB nii lihtsasti ligandina käituma. DCE on koordineerumisvõime poolest sarnasem DFB keskkonnaga, kuid DCE on keemiliselt mõnevõrra ebastabiilsem kui DFB. Ka THF puhul on toodud välja, et see võib olla keemiliselt veidi ebastabiilsem kui DFB. [24,28] Seetõttu on DFB väärtuslik lahusti teiste eelpool nimetatute kõrval selliste rakenduste jaoks, kus teised lahustid nende puuduste tõttu ei sobi.

DFB keskkonnal on teatav puudus, kui kasutada UV-Vis spektromeetrilist meetodit pK_a väärtuste määramiseks. DFB keskkonnas on võimalik UV-Vis spektromeetrilisi mõõtmisi läbi viia alates u. 290 nm-st, alla selle on lahusti enda neelduvus liiga intensiivne ning uuritavate ainete spektrid on liiga madala signaal-müra suhtega, et nendega arvutusi läbi viia. Teistel siin peatükis kirjeldatud lahustitel on need piirid lühematel lainepikkustel: DMF u. 270 nm, DMSO u. 265 nm, DCE u. 230 nm, THF u. 220 nm, MeCN ja H₂O u. 190 nm [1,6].

Nagu eelpool mainitud, on DFB juba kasutust leidnud erinevates rakendustes, kus tihtipeale mängivad olulist rolli ioonsed osakesed. Ioonsed osakesed on aga sageli kas hapete või aluste deprotoneeritud või protoneeritud vormid ja nende tekkimine ning stabiilsus on otseselt seotud hapete ja aluste tugevustega. Seetõttu oleks hapete ja aluste tugevuste ehk teisisõnu pK_a väärtuste tundmine DFB keskkonnas oluline ja aitaks ennustada protsesside kulgemist selles lahustis.

3. Eksperimentaalne osa

3.1 Kasutatud seadmed ja töövahendid

Kuivkapp

Käesolevas töös teostati kõik pK_a määramised kuivkapis (MBraun UNIlab), kuna õhuniiskus ja hapnik võivad mittevsesikeskkondades oluliselt mõjutada uuritavate ainete happelisuste mõõtmistulemusi. Kapi tööruumala on $0,8 \text{ m}^3$, kapi seinad ja põhi on valmistatud roostevabast terasest (paksus 3 mm) ning esipaneel on mineraalklaasist (paksus 10 mm). Kuivkapi esipaneeli läbivad kaks butüülkautšukist kinnast, mille abil on võimalik kuivkapis töötada. Kuivkapil on kaks lüüsi töövahendite sisseviimiseks. Käesolevas töös kasutati nendest ainult väiksemat 3 liitrist lüüsi. Töövahendeid kuivkappi viies lüüsi vakumeeriti ja täideti lüüsi kuivkapi töögaasiga kolm korda, et vältida niiskuse ja hapniku sattumist kuivkappi.

Kuivkapis on inertseks atmosfääriks argoon (puhtus 5.0, 99,999 %, Linde Gas). Argooni pidevaks puhastamiseks on kuivkapil puhastussüsteem, mis koosneb aktiivsöefiltrist, molekulaarsõeltest ja aktiveeritud vasest. Aktiivsüsi seob lenduvad orgaanilised ühendid, molekulaarsõelad seovad veeauru ja aktiveeritud vask seob hapniku. Kuivkapis olev argoon ringleb pidevalt läbi puhastussüsteemi. Vee ja hapniku sisalduse väärtused mõõtmiste ajal olid alla 10 ppm, mis on piisav. Vee ja hapniku sisaldusi on võimalik pidevalt jälgida kuivkapi kontrollpaneelilt. Kui hapniku ja/või niiskuse sisaldus kuivkapis on püsivalt üle 10 ppm, siis kuivkapi puhastussüsteemi regenereeritakse.

UV-Vis spektromeeter

UV-Vis spektreid mõõdeti Agilent Cary60 UV-Vis spektromeetriga. Spektromeetri optiline pilulaius on 2 nm. Võimaldamaks mõõta spektreid ilma lahuseid kuivkapist välja viimata, oli kasutusel kuivkapis asuv väline küvetikamber, mis oli spektromeetriga ühendatud kvartskiust optiliste kaablitega. Spektromeetrit juhtis arvutist, kasutades programmi Cary WinUV 5.1, andmeid töödeldi tabelarvutusprogrammiga MS Excel. Küvetikambris asus elektrooniline termomeeter, mille abil jälgiti temperatuuri mõõtmiste käigus. Käesolevas töös teostatud mõõtmiste ajal oli temperatuur küvetikambris keskmiselt $(24,1 \pm 0,7) ^\circ\text{C}$.

Muud töövahendid

Uuritavate hapete ja titrantide standardlahused valmistati 4 ml boorsilikaatklaasist viaalidesse. Viaalide sulgemiseks olid kasutusel PTFE-kattega (polütetrafluoroetüleen) ja silikoonist septumitega plastikkorgid. Kasutatud küvett oli kvartsist ja selle optiline teepikkus oli 1 cm.

Küveti sulgemiseks kasutati PTFE-kattega silikoonist septumiga keeratavat plastikkorki. Küveti põhjas oli PTFE-kattega magnetsegajapulk, mille abil sai lahuseid küvetis segada.

Lahustit viidi viaalidesse ja küvetti Hamilton Gastight 2,5 ml süstlaga. Uuritavaid happeid viidi viaalidesse spaatliga ja vedelal kujul olevaid titrante klaasist Pasteuri pipetiga. Hapete standardlahuseid süstiti küvetti läbi septumi Hamilton Gastight 0,1 ml süstaldega, titrante süstiti küvetti läbi septumi Hamilton Gastight 0,1 ml automaatdosaatoriga süstaldega. Kõiki aineid ja lahustit kaaluti kuivkapis analüütilise kaaluga Sartorius CP225D (lahutusvõime 0,00001 g).

Küvett, süstlad ja spaatel asusid kogu aeg kuivkapis. Ülejäänud klaasist töövahendeid hoiti mõõtmiste vahelisel ajal kuivkapist väljas kuivatuskapis (temperatuuril umbes 120°C), et vältida klaasi pinnale vee adsorbeerumist.

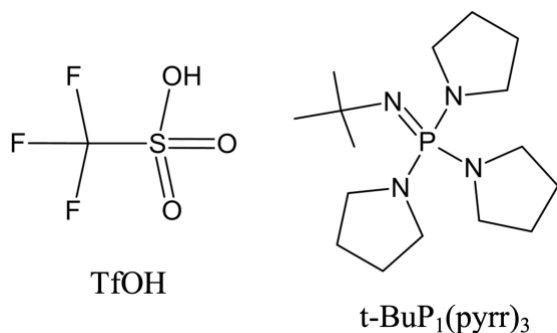
3.2 Kasutatud kemikaalid

1,2-difluorobenseen

Töös kasutatud lahustiks oli 1,2-difluorobenseen (Fluorochem, puhtus 98 %). Enne kasutamist lahustit destilleeriti ja täiendavaks kuivatamiseks hoiti lahustit kuivkapis 3 Å molekulaarsõeltel (Waco Inc.). Kõik destilleerimised teostas keemik Jaan Saame. Lahusti kuivus on oluline, sest ka väike veelisand võib mittevesikeskkonnas väga oluliselt mõjutada hapete tugevusi. Lahusti veesisaldust kontrolliti aeg-ajalt kulonomeetrilise Karl Fischeri titraatoriga (Mettler Toledo DL 32), veesisaldus varieerus vahemikus 1–5 ppm. Sarnase veesisalduse juures on varasemalt edukalt mõõdetud pK_a väärtusi ka DCE keskkonnas [5,17]. Kuna DFB ja DCE on polaarsuselt võrdlemisi sarnased lahustid, siis võib eeldada, et veesisalduse mõju mõõtmistel on nendes keskkondades sarnane.

Titrandid

Töös kasutatud happeline titrant oli trifluorometaansulfoonhape (TfOH) (Aldrich, 99+%) ja aluseline titrant oli *tert*-butüülimino-tris(pürrolidino)fosforaan (*t*-BuP₁(pyrr)₃) (Aldrich, 97+%). Titrantide struktuurvalemid on toodud Joonisel 1.



Joonis 1. Kasutatud titrantide struktuurvalemid.

Aluselise ja happelise titrandi valikul peab silmas pidama seda, et need titrandid oleksid piisavalt tugevad, et vastavalt uuritavaid happeid deprotoneerida või nende anioone protoneerida. Titrandid peavad olema piisavalt stabiilsed mõõtmiste keskkonnas, need ei tohi lagundada uuritavaid happeid ega ei tohi ise tiitrimise käigus laguneda. Samuti ei tohi titrandid mõõtmisteks ja arvutusteks kasutatavas lainepikkuste vahemikus ise UV-Vis kiirgust neelata.

Uuritud ained

Happelisuse skaala DFB keskkonnas koosneb 33 hapest. Uuritavate hapete seas oli 21 CH-hapet, 7 OH-hapet ja 5 NH-hapet. Uuritud hapete struktuurvalemid ja spektrid on toodud vastavalt Lisades 1 ja 2. Hapete ja titrantide nimetused ning CAS-numbrid on toodud Lisas 3.

Happed **H1** (Reakhim, *kõrge puhtusega*) ja **H2** (Alfa Aesar, 98%) on kommertsiaalselt päritolu. Happed **H3**, **H5**, **H6**, **H8**, **H10-H12** ja **H17** on saadud V. M. Vlasovi käest endise NSVL Teaduste Akadeemia Novosibirski osakonnast. Hape **H4** on sünteesinud Sigrid Selberg (Tartu Ülikool) [10]. Happed **H7** ja **H13** on sünteesitud E. M. Arnett'i uurimisgrupis Duke'i Ülikoolis [29]. Happed **H9** [17], **H15**, **H16**, **H19**, **H20** [30] ja **H29**, **H31-H33** [5] on sünteesinud Agnes Kütt (Tartu Ülikool). Hape **H14** on kommertsiaalselt päritolu (Reakhim, *analytical standard*, ümberkristallinud etanoolist Ivo Leito Tartu Ülikoolis). Happed **H18** ja **H22** on sünteesinud Ivo Leito (Tartu Ülikool) [31]. Happed **H21**, **H23** ja **H27** on saadud L. M. Yagupolskii töögrupilt (Ukraina Riikliku Teaduste Akadeemia orgaanilise keemia instituut). Happed **H24** ja **H26** on sünteesinud Elin Raamat (Tartu Ülikool) [32]. Happed **H25** ja **H28** on ostetud firmast Aurora Fine Chemicals Me₂NH₂⁺ soolade kujul (puhtus > 95%), ioonvahetuse Et₄N⁺ soolade saamiseks nendele hapetele teostas Agnes Kütt (Tartu Ülikool). Hape **H30** on saadud professor R. W. Tafti käest. Kõiki happeid on varasemalt kasutatud erinevates töödes [4,5,10,17,31].

Osad happed olid kasutusel tetraalküülammooniumsooladena. Happed **H9**, **H15**, **H19**, **H20**, **H25**, **H28**, **H29** ja **H31-H33** olid kasutusel Et_4N^+ sooladena. Happed **H18** ja **H22** olid kasutusel Bu_4N^+ sooladena. Hape **H30** oli kasutusel Pr_4N^+ soolana.

Ainete puhtust hinnati tiitrimiste käigus registreeritud UV-Vis spektrite põhjal. Uuritavaid happeid võis pidada piisavalt puhasteks, kui spektrites puudusid kõrvalised neeldumised, kui isosbestiliste punktide (punkt spektris, kus vastaval lainepikkusel on aine neutraalse ja anioonse vormi molaarsed neeldumiskoefitsiendid võrdsed) olemasolul olid need punktid teravad ja kui mõõteseeria siseselt olid tulemused kokkulangevad. Kui uuritav hape peaks sisaldama lisandit, mis ise ei osale happe-aluse tasakaalu protsessis, mille enda spekter tiitrimise käigus kasutatavas lainepikkuste vahemikus ei muutu ja mis mingisugusel muul moel ei mõjuta tiitrimisprotsessi ega uuritava lahuse spektrit, siis selline lisand käesolevas töös kasutatud meetodi puhul probleeme ei tekita, isegi siis kui seda esineb suuremas koguses.

Uuritavate hapete valikul olid peamisteks kriteeriumiteks nende spektraalsed omadused ja nende kättesaadavus. DFB keskkonnas peaks vähemalt üks uuritava happe piirvormidest neelama kiirgust lainepikkustel üle 290 nm ning neutraalse ja anioonse piirvormi UV-Vis spektrite piirkonnad üle 290 nm peaksid olema piisavalt erinevad (tiitrimise käigus peab aine neelduvus piisavalt muutuma). Kõigi valitud hapete anioonid on mahukad ja delokaliseeritud laenguga, mistõttu need anioonid oluliselt ei osale spetsiifilistes vastasmõjudes. Kõigile uuritud hapetele on meie töörühmas varem mõõdetud pK_a väärtusi ka MeCN ja/või DCE keskkonnas, mis loob hiljem võimaluse pK_a väärtuste korreleerimiseks erinevate keskkondade vahel [10,17].

3.3 ΔpK_a väärtuste mõõtmine ja arvutamine

Standardlahuste valmistamine

Uuritavate hapete standardlahused valmistati kuivkapis. Esmalt kaaluti viaali hapet ligikaudu 0,1–1,1 mg, sõltuvalt ainest, ja seejärel lisati umbes 0,5–2,5 ml lahustit. Standardlahuste kontsentratsioonid olid vahemikus $1 \cdot 10^{-4}$ kuni $6 \cdot 10^{-3}$ M. Osad happed olid lahuste valmistamiseks tetraalküülammooniumsoolade kujul (vt alapeatükk 3.2). See ei tähenda, et mõõdetaks soola pK_a väärtust, vaid et vastav hape on alguses lahuses anioonses vormis (konjugeeritud alusena), mitte neutraalse happea.

Titrantide lahused valmistati kuivkapis sarnaselt hapete standardlahustele. Happelist titranti kaaluti viaali umbes 0,8–3,4 mg ja lisati 1–3 ml lahustit. Aluselist titranti kaaluti viaali 0,8–2,2

mg ja lisati 0,5–2,5 ml lahustit. Happelise titrandi kontsentratsioonid olid vahemikus $1,6 \cdot 10^{-3}$ kuni $1 \cdot 10^{-2}$ M. Aluselise titrandi kontsentratsioonid olid vahemikus $1,7 \cdot 10^{-3}$ kuni $5,1 \cdot 10^{-3}$ M.

Nii väikeste ainekoguste kaalumise kuivkapis, kus kaalumise tingimused ei ole kaugeltki ideaalsed, on võrdlemisi suure määramatusega, kuid käesolevas töös see probleemi ei põhjustanud. Seda seetõttu, et neid kaalumisandmeid tulemuste arvutamisel ei kasutatud. Kaalumisandmeid kasutati selle jaoks, et ligikaudu hinnata lahuste kontsentratsioone, saavutamaks kasutatavates spektrialades sobivad neelduvuste väärtused (enamasti vahemikus 0,1 kuni 1,0).

Spektromeetrilised mõõtmised

Mõõtmispäeva alguses kontrolliti esmalt lahusti spektraalset puhtust. Selleks lisati küveti umbes 1,75–2 ml lahustit ja mõõdeti lahusti spekter tol päeval kasutatavas lainepikkuste vahemikus. Puhtas lahustis peavad puuduma üle 290 nm kõrvalised neeldumised. Kasutatava lainepikkuste vahemiku lühim lainepikkus oli alati 270 nm, pikim lainepikkus oli 500–700 nm, sõltuvalt sellest, millist ainepaari parasjagu uuriti. Pärast lahusti puhtuse kontrolli mõõdeti lahustiga baasjoon ja viidi läbi baasjoone korrektsioon. Baasjoone korrigeerimist tehti enne iga mõõteseeria algust.

Pärast baasjoone korrigeerimist lisati küveti lahustile juurde uuritava happe standardlahust sobivas koguses. Hapete kontsentratsioonid küvetis spektrite mõõtmiste jaoks old vahemikus $4,8 \cdot 10^{-6}$ kuni $1,5 \cdot 10^{-4}$ M. Kontsentratsiooni valik sõltus sellest, milline oli konkreetse happe molaarne neeldumiskoeffitsient kasutatud lainepikkuste vahemiku neeldumismaksimumis. Kui neeldumismaksimumis oli molaarne neeldumiskoeffitsient suur ehk kui juba väike ainekogus põhjustas intensiivset neeldumist, siis kasutati madalamaid kontsentratsioone, vastupidisel juhul kõrgemaid kontsentratsioone. Hapete neeldumismaksimumide intensiivsused, mida kasutati arvutustes, jäid enamasti vahemikku 0,2–1,2 AU, üksikutel juhtudel vahemikku 0,1–1,7 AU.

Enne lahuse tiitrimist kontrolliti kõigepealt, kas uuritav hape on neutraalses piirvormis (kui hape oli algselt soola kujul, siis kontrolliti, kas hape on anioonses piirvormis). Selleks lisati lahusele mõni mikroliter happelist titrant (anioonse piirvormi kontrollimiseks lisati aluselist titrant) seni, kuni happe spekter enam ei muutunud. Järgmisena tiitriti hape anioonsesse piirvormi (soola kujul lahusesse viidud hape tiitriti neutraalsesse piirvormi). Individuaalsete hapete lahuste mõõtmisel on oluline võimalikult täpselt kätte saada happe neutraalse ja anioonse piirvormi spektrid. Vahepealseid spektreid mõõdeti sõltuvalt ainest 2–10, kuid

arvutustes neid tarvis ei ole. Vahepealseid spektreid on aga mõistlik siiski vähesel hulgal mõõta, kuna see aitab paremini hinnata ainete spektraalset puhtust isosbestilise punkti teravuse ja kõrvaliste neeldumismaksimumide olemasolu/puudumise abil. Pärast lahuse tiitrimist ja spektrite mõõtmist loputati küveti kolm korda solvendiga ja kuivatati kuivkapi väikeses lüüsis alarõhul. Sellisel viisil viidi läbi uuritava ainepaari mõlema happe spektrite mõõtmine individuaalselt.

Seejärel valmistati sarnasel viisil küveti segulahus kahest uuritavast hapest. Pärast baasjoone korrektsiooni lisati küveti mõlema happe standardlahust sobivas koguses. Standardlahuste kogused sõltusid sellest, millistes lainepikkuste vahemikes uuritavad happed kiirgust neelavad. Kui kaks ainet neelavad võrdlemisi kattuvates lainepikkuste vahemikes, siis tavaliselt lisati hapete standardlahuseid kas sama palju või veidi vähem kui ainete individuaalsel mõõtmisel. Kui kaks ainet neelavad erinevates lainepikkuste vahemikes, siis lisati standardlahuseid kas sama palju või rohkem kui hapete individuaalsel mõõtmisel. Segulahuse tiitrimine käis samamoodi, nagu individuaalsete ainete lahuste tiitrimine. Kuna segulahuse puhul kasutatakse arvutustes eeskätt just vahepealseid spektreid (kus mõlemad happed lahuses on osaliselt dissotsieerunud), siis võrreldes individuaalsete ainete mõõtmisega tuli segulahuse puhul aga vahepealseid spektreid rohkem mõõta, sõltuvalt ainepaarist mõõdeti 8–37 vahepealset spektrit.

Arvutusmeetod ΔpK_a väärtuste leidmiseks

Tulemuste arvutamiseks viidi spektraalandmed üle programmi MS Excel. Järgnevalt on seletatud, kuidas saadakse regressioonivõrrand, mille abil ΔpK_a väärtusi arvutatakse.

Regressioonivõrrand põhineb Lambert-Beer'i seadusel. Kui on lahus, milles on kaks hapet HA_1 ja HA_2 (ja nende anioonsed vormid), siis selle lahuse summaarne neelduvus A^λ lainepikkusel λ avaldub järgmiselt [4]:

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

ε_i^λ on osakese i molaarne neeldumistegur lainepikkusel λ , l on küveti optiline teepikkus ($l = 1$ cm). Võrrandi 10 näol on tegemist individuaalsete osakeste neeldumiste summaga. Tasakaalulised kontsentratsioonid $[HA_i]$ ja $[A_i^-]$ saab avaldada happe HA_i analüütilise kontsentratsiooni c_i ja dissotsiatsioonimäära α_i kaudu:

$$[HA_i] = (1 - \alpha_i) \cdot c_i \quad (11)$$

$$[A_i^-] = \alpha_i \cdot c_i \quad (12)$$

Tasakaalulised kontsentratsioonid $[HA_i]$ ja $[A_i^-]$ saab võrrandis 10 asendada:

$$A^\lambda = \varepsilon_{A_1^-}^\lambda \cdot l \cdot \alpha_1 \cdot c_1 + \varepsilon_{HA_1}^\lambda \cdot l \cdot (1 - \alpha_1) \cdot c_1 + \varepsilon_{A_2^-}^\lambda \cdot l \cdot \alpha_2 \cdot c_2 + \varepsilon_{HA_2}^\lambda \cdot l \cdot (1 - \alpha_2) \cdot c_2 \quad (13)$$

Kui võrrandis 13 sulud avada ning grupeerida hapetega HA_1 ja HA_2 seotud liikmed võrrandi vasakule poolele ja nende hapete anioonidega seotud liikmed võrrandi paremale poolele, saadakse võrrand 14:

$$A^\lambda - \varepsilon_{HA_1}^\lambda \cdot l \cdot c_1 - \varepsilon_{HA_2}^\lambda \cdot l \cdot c_2 = \alpha_1 \cdot c_1 \cdot l \cdot (\varepsilon_{A_1^-}^\lambda - \varepsilon_{HA_1}^\lambda) + \alpha_2 \cdot c_2 \cdot l \cdot (\varepsilon_{A_2^-}^\lambda - \varepsilon_{HA_2}^\lambda) \quad (14)$$

Happe HA_i analüütilise kontsentratsiooni c_i hapete segus saab avaldada võrrandist $c_i^{\text{rel}} = \frac{c_i}{c_i^0}$, kus c_i^{rel} on happe HA_i suhteline kontsentratsioon, mis näitab, mitu korda kõrgem on happe HA_i kontsentratsioon segulahuses võrreldes happe HA_i individuaalsel mõõtmisel, ja c_i^0 on happe HA_i analüütiline kontsentratsioon aine individuaalsel mõõtmisel. Kontsentratsiooni c_i^0 saab avaldada Lambert-Beer'i seadusest.

$$c_i = c_i^{\text{rel}} \cdot c_i^0 \quad (15)$$

$$c_i^0 = \frac{A_{HA_i}^\lambda}{l \cdot \varepsilon_{HA_i}^\lambda} = \frac{A_{A_i^-}^\lambda}{l \cdot \varepsilon_{A_i^-}^\lambda} \quad (16)$$

Võrrandis 16 on $A_{HA_i}^\lambda$ happe HA_i neutraalse piirvormi neelduvus lainepikkusel λ ja $A_{A_i^-}^\lambda$ on happe HA_i anioonse piirvormi neelduvus lainepikkusel λ . Need neelduvusandmed mõlemad pärinevad hapete individuaalsetest mõõtmistest.

Kui asendada võrrandis 14 liikmed c_1 ja c_2 ja seejärel liikmed c_1^0 ja c_2^0 , saadakse seos:

$$\underbrace{A^\lambda - A_{HA_1}^\lambda \cdot c_1^{\text{rel}} - A_{HA_2}^\lambda \cdot c_2^{\text{rel}}}_y = \underbrace{\alpha_1 \cdot c_1^{\text{rel}}}_{b_1} \cdot \underbrace{(A_{A_1^-}^\lambda - A_{HA_1}^\lambda)}_{x_1} + \underbrace{\alpha_2 \cdot c_2^{\text{rel}}}_{b_2} \cdot \underbrace{(A_{A_2^-}^\lambda - A_{HA_2}^\lambda)}_{x_2} \quad (17)$$

Võrrand 17 on regressioonivõrrand, mille põhjal arvutatakse välja, millised olid hapete HA_1 ja HA_2 dissotsiatsioonimäärad α_1 ja α_2 iga segulahuse spektri mõõtmise ajal. Dissotsiatsioonimäärade leidmiseks kasutatakse lineaarset regressiooni üle paljude neelduvuse väärtuste sobivas lainepikkuste vahemikus, mille laius olenevalt ainepaarist oli 25–200 nm. Vähimruutude meetodil leitakse võrrandi 17 konstandid b_1 ja b_2 , mille abil saab avaldada dissotsiatsioonimäärad:

$$\alpha_i = \frac{b_i}{c_i^{\text{rel}}} \quad (18)$$

Suhtelised kontsentratsioonid c_i^{rel} saab leida mõlema happe jaoks ka ainult spektriandmete põhjal, kasutades regressioonivõrrandit segulahuse anioonse piirvormi jaoks. Sel juhul on

mõlema happe dissotsiatsioonimäärad α_1 ja α_2 võrdsed ühega ja regressioonivõrrandi konstant b_i on võrdne kontsentratsiooniga c_i^{rel} . Siis saab võrrandi 18 ümber kirjutada järgnevalt:

$$\alpha_i = \frac{b_i}{c_i^{\text{rel}}} = \frac{b_i}{b_i^{\text{A}_i}} \quad (19)$$

$b_i^{\text{A}_i}$ on segulahuse anioonse piirvormi regressioonivõrrandi 17 konstant b_i . Kui segulahuse anioonse piirvormi spektri puhul on mõlema happe dissotsiatsioonimäärad võrdsed ühega, siis peaks segulahuse neutraalse piirvormi spektri puhul võrduma mõlema happe dissotsiatsioonimäärad nulliga ja seega ka regressioonivõrrandi konstandid b_1 ja b_2 võrduma nulliga. Praktikas aga on need konstandid siiski tavaliselt nullist vähesel määral erinevad. Tõstmaks tulemuste täpsust, see erinevus kompenseeritakse, lahutades võrrandi 19 lugejast ja nimetajast maha liikme $b_i^{\text{HA}_i}$, mis on segulahuse neutraalse piirvormi regressioonivõrrandi konstant b_i :

$$\alpha_i = \frac{b_i}{b_i^{\text{A}_i}} = \frac{b_i - b_i^{\text{HA}_i}}{b_i^{\text{A}_i} - b_i^{\text{HA}_i}} \quad (20)$$

Käesolevas töös kasutati dissotsiatsioonimäärade arvutamiseks mõlemat varianti: ühel juhul kompenseerimist läbi ei viidud (võrrand 19) ja teisel juhul viidi (võrrand 20).

Kui alapeatükis 2.1 toodud võrrandis 5 asendada aktiivsused tasakaaluliste kontsentratsioonidega (nagu on kirjeldatud antud võrrandile järgnevas lõigus) ja tasakaalulised kontsentratsioonid avaldada dissotsiatsioonimäärade α_1 ja α_2 kaudu ($[A_i^-] = \alpha_i$ ja $[HA_i] = (1 - \alpha_i)$), siis saab ΔpK_a väärtuse arvutada järgneva võrrandi põhjal:

$$\Delta pK_a = \log \frac{\alpha_1 \cdot (1 - \alpha_2)}{(1 - \alpha_1) \cdot \alpha_2} \quad (21)$$

Võrrandi 21 põhjal arvutati ühe mõõteseeria piires välja ΔpK_a väärtused kõigi segulahuse spektrite andmete põhjal (põhimõtteliselt saadakse iga segulahuse spektri kohta üks ΔpK_a väärtus). Lõpliku ΔpK_a väärtuse leidmiseks hapete paarile HA_1 ja HA_2 keskmistati mõõteseerias üldjuhul sellised ΔpK_a väärtused, mille arvutamisel jäid mõlema aine dissotsiatsioonimäärad vahemikku 0,1–0,9. Sellest vahemikust väiksemate ja suuremate dissotsiatsioonimäärade arvutamisel on vastavad spektrid juba väga lähedal kas neutraalse või anioonse piirvormi spektrile ning tekkivate väikeste neelduvuste vahede mõõtmisel on suurem määramatus, mistõttu tulemused on ebatäpsemad.

Olenevalt ainete paarist oli keskmistamiseks kasutatav ΔpK_a väärtuste hulk erinev, kuid neid väärtusi oli alati vähemalt 8. Tavaliselt on keskmistamiseks sobivaid väärtusi vähem siis, kui

ainepaari ΔpK_a väärtus on suurem. Sel juhul on vähem ΔpK_a väärtusi, mille puhul mõlema happe α väärtused jäävad vahemikku 0,1–0,9, kuna üks hape jõuab enne olulisel määral deprotoneeruda enne kui teine happe üldse mõõdetaval määral deprotoneeruma hakkab. Mõne üksiku mõõteseeria puhul, mille ΔpK_a väärtus oli suurem kui 1,5, tehti keskmistamine α väärtuste vahemikus 0,05–0,95, et saada keskmistamise jaoks piisav arv tulemusi. Arvestades, et iga ainet on mõõdetud vähemalt kahe erineva mõõteseeria raames, võib öelda, et iga aine asukoht skaalas on määratud rohkem kui 16 üksikmõõtmise tulemusena.

Regressioonivõrrandis 17 ei ole vabaliiget, kuid sellele võrrandile on võimalik vabaliige lisada. Käesolevas töös tehti lineaarset regressiooni mõlemal viisil: ühel juhul kasutati nullist erinevat vabaliiget, teisel juhul määrati vabaliige nulliks. Kui vabaliige on nullist erinev, on mõnikord selle kaudu võimalik kompenseerida erinevaid süstemaatilisi efekte, mis võivad konkreetse mõõtmiste käigus esineda [4]. Seega kokkuvõttes arvutati ühe mõõteseeria piires välja ΔpK_a väärtused neljal erineval viisil: 1) vabaliige on nullist erinev ja konstantide $b_i^{HA_i}$ erinevus nullist on kompenseeritud; 2) vabaliige võrdub nulliga ja konstantide $b_i^{HA_i}$ erinevus nullist on kompenseeritud; 3) vabaliige on nullist erinev, aga konstantide $b_i^{HA_i}$ erinevus nullist ei ole kompenseeritud ja 4) vabaliige võrdub nulliga ja konstantide $b_i^{HA_i}$ erinevus nullist ei ole kompenseeritud. Neil erinevatel moodustel saadud tulemuste kokkulangevus on üheks tulemuste kvaliteedi indikaatoriks. Nendel neljal erineval viisil arvatud ΔpK_a väärtuste kaalutud keskmine oli iga mõõteseeria puhul lõplikuks ΔpK_a väärtuseks, mis skaalale kanti. Kaalutud keskmise väärtuse arvutamisel olid kaaludeks nelja erineva arvutusmeetodiga saadud keskmiste ΔpK_a väärtuste standardhälvete pöördväärtused.

4. Tulemused ja arutelu

4.1 Kooskõlaline happelisuse skaala 1,2-difluorobenseenis

Töö tulemusena on loodud kooskõlaline happelisuse skaala 1,2-difluorobenseenis (skaala esitatud Tabelis 2). Skaala ulatus on ligikaudu 15,5 pK_a ühikut ja see koosneb 33 hapest, mille hulgas on esindatud 21 CH-hapet, 7 OH-hapet ja 5 NH-hapet. Kokku on erinevate ainepaaridega läbi viidud 64 mõõteseeriad, mille põhjal skaala on üles ehitatud. Igat skaalas olevat ainet on mõõdetud vähemalt kahe muu aine vastu, enamikku aineid vähemalt kolme muu aine vastu.

Selleks, et omistada hapetele pK_a väärtused mõõdetud ΔpK_a väärtuste põhjal, minimiseeriti mõõdetud ΔpK_a väärtuste ja leitavate pK_a väärtuste vahede erinevuste ruutude summat SS (võrrand 22). Minimiseerimisalgoritmil lubati varieerida kõigi hapete pK_a väärtusi, välja arvatud skaala ankrupunkti pikriinhappe (**H14**) pK_a väärtust, millele omistati väärtus 0. Selle tulemusena on hapetele omistatavad pK_a väärtused sellised, et SS väärtus oleks minimaalne.

$$SS = \sum_{i=1}^{n_m} \{ \Delta pK_a^i - [pK_a(HA_1) - pK_a(HA_2)] \}^2 \quad (22)$$

n_m on mõõteseeriade arv (käesolevas töös $n_m = 64$), ΔpK_a^i on vahetult mõõdetud hapete HA₁ ja HA₂ pK_a väärtuste erinevus, pK_a(HA₁) ja pK_a(HA₂) on vastavatele hapetele minimiseerimise käigus leitavad pK_a väärtused, kus HA₁ on tugevam hape kui HA₂ [pK_a(HA₁) > pK_a(HA₂)]. Väärtuse SS minimiseerimist teostati tabelarvutusprogrammis MS Excel, kasutades lisamoodulis Solver realiseeritud mittelineaarset GRG algoritmi [33].

11 haptega oli 18 mõõteseeriad tehtud juba bakalaureusetöö raames. Käesolevas töös lisandus skaalasse veel 22 hapet ja 45 erinevat mõõteseeriad, mis said mõõdetud olemasolevate ja juurde lisandunud hapete vahel.

Kuna skaala ankrupunkti pikriinhappe (**H14**) absoluutset pK_a väärtust ei ole mõõdetud, vaid sellele on kokkuleppeliselt omistatud väärtus 0, on Tabelis 2 toodud pK_a väärtused suhtelised, s.t need on hapete tugevused võrreldes pikriinhaptega. Pikriinhappel on head spektriomadused, pikriinhappe anioonis on laeng efektiivselt delokaliseeritud üle küllaltki suure konjugeeritud süsteemi, mis vähendab selle aniooni võimet spetsiifilisteks vastasmõjudeks, ja pikriinhape on võrdlemisi levinud aine. Seetõttu on seda hapet ka varem kasutatud ankrupunktina happelisuse skaalade puhul MeCN [10] ja DCE [17] keskkondades. Sellest tulenevalt on ka DFB happelisuse skaalas pikriinhape nullpunktiks valitud.

Tabel 2. Happelisuse skaala 1,2-difluorobenseenis.

Hape	pK _a (DFB) ^c	ΔpK _a (DFB)	pK _a (MeCN) ^a	pK _a (DCE) ^{b,c}
H1 2,6-(NO ₂) ₂ -fenool	6,8	0.93	16,74	
H2 4-F-2,6-(NO ₂) ₂ -fenool	5,9	0.58	16,17	
H3 (4-NC ₅ F ₄)-(C ₆ F ₅)-CHCN	5,34	0.96	16,39	5,7
H4 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NH-CO-C ₆ H ₄ -4-Me	4,9	0.51	15,68	
H5 (4-NC ₅ F ₄)-(2-C ₁₀ F ₇)-CHCN	4,87	0.01	16,01	
H6 (4-CF ₃ -C ₆ F ₄) ₂ -CHCN	4,83	1.06	16,12	
H7 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ -CH(CN) ₂	3,79	0.56	14,70	4,0
H8 4-Me-C ₆ F ₄ -CH(CN) ₂	3,26	1.17	13,87	
H9 2,3,4,5,6-(CF ₃) ₅ -C ₆ -CH(CN)COOEt	2,67	0.55	13,41	3,0
H10 4-H-C ₆ F ₄ -CH(CN) ₂	2,17	0.51	12,98	2,5
H11 C ₆ F ₅ -CH(CN) ₂	2,03	0.12	13,01	
H12 2-C ₁₀ F ₇ -CH(CN) ₂	1,13	0.93	12,23	1,4
H13 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH(CN) ₂	0,21	0.95	11,61	
H14 Pikriinhape	0,0	0.22	11,00	0,0
H15 2,3,4,6-(CF ₃) ₄ -C ₆ H-CH(CN) ₂	-0,86	0.88	10,42	-0,7
H16 2,3,4,5,6-(CF ₃) ₅ -fenool	-0,9	0.27	10,46	
H17 4-CF ₃ -C ₆ F ₄ -CH(CN) ₂	-1,11	0.44	10,19	-0,8
H18 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NH-Tos	-1,3	0.28	10,04	-1,5
H19 2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ -CH(CN) ₂	-2,27	0.95	9,58	
H20 2,3,4,5,6-(CF ₃) ₅ -C ₆ -CH(CN) ₂	-2,90	0.65	8,88	-2,6
H21 2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H) ₃ -fenool	-3,8	0.85	8,14	
H22 (4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂) ₂ NH	-3,9	0.08	8,15	-3,7
H23 2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₃) ₃ -fenool	-4,1	0.23	7,94	
H24 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NH-SO ₂ -C ₆ H ₃ -3-NO ₂ -4-Cl	-4,2	0.73	7,82	-4,1
H25 Me-TCNPD	-4,52	1.20	7,36	
H26 C ₆ F ₅ -SO ₂ -NH-SO ₂ -C ₆ H ₄ -4-NO ₂	-5,3	0.10	6,60	
H27 2,4,6-(SO ₂ F) ₃ -fenool	-6,0	0.78	5,22	-5,9
H28 H-TCNPD	-6,10	0.81	5,64	
H29 NH ₂ -TCNP	-6,95	0.04		-6,8
H30 2,3,5-(CN) ₃ -tsüklopentadien	-7,26	0.76	3,65	-7,0
H31 4-MeO-C ₆ H ₄ -TCNP	-8,70	0.21		-8,7
H32 Me-TCNP	-8,75	1.43		-8,6
H33 3,4-(MeO) ₂ -C ₆ H ₃ -TCNP	-8,75	0.04		-8,7

DFB – 1,2-difluorobenseen, MeCN – atsetonitriil, DCE – 1,2-dikloroetaan. ^aAllikas [10].

^bAllikas [17] (DCE). ^cIoonpaarsed pK_a väärtused.

Skaalal on tegemist suhteliste väärtustega, kuna absoluutsete pK_a väärtuste eksperimentaalne määramine praegu DFB keskkonnas võimalik ei ole. DFB on väga nõrkade aluseliste omadustega ja väga nõrga ioone solvateeriva võimega, mistõttu iseeneslikku (lahusti toimet)

hapete dissotsiatsiooni DFB keskkonnas jälgitaval määral ei toimu. Samuti kehtivad eelnevates peatükkides toodud põhjused pH ja absoluutse pK_a mõõtmise keerukuse kohta mittevesikeskkondades, nende hulgas DFB keskkonnas.

Mõõteseeriade omavahelist kooskõla saab hinnata skaala kooskõlalisuse parameetri s abil:

$$s = \sqrt{\frac{SS}{n_m - n_c}} \quad (23)$$

Summa SS on toodud võrrandis 22, n_m on taaskord mõõteseeriade arv ($n_m = 64$) ja n_c on leitavate pK_a väärtuste arv. Skaalas on kokku 33 hapet, mistõttu $n_c = 33 - 1 = 32$ (minimiseerimise käigus lubame muuta kõigi hapete pK_a väärtusi peale skaala ankrupunkti, mis on fikseeritud väärtusega). Seega on selle statistilise andmetöötluse summaarne vabadusastmete arv $64 - 32 = 32$. Käesolevas töös on skaala kooskõlalisuse parameeter $s(\text{DFB}) = 0,06$.

Tasub rõhutada, et skaala kooskõlalisuse parameetrit peaks tõlgendama kui skaala keskmist ΔpK_a väärtuste määramatust, mitte individuaalsete (absoluutsete) pK_a väärtuste määramatust. Esiteks, erinevatel hapetel on erinevad omadused, mistõttu sõltuvalt valitud ainepaarist võib mõõtmiste kvaliteet varieeruda. Teiseks on üksikute hapete pK_a väärtuste määramatused erinevad seetõttu, et nende kaugused ankrupunktist on erinevad. See tähendab, et erinev arv mõõtmistulemusi tuleb summeerida, selleks et saada konkreetse happe pK_a väärtus. [4] Skaala kooskõlalisuse parameeter võtab arvesse juhuslikud efektid ja päevasisesed süstemaatilised efektid, mis võivad mõõtmistulemusi mõjutada. Samas ei võta kooskõlalisuse parameeter arvesse selliseid süstemaatilisi efekte, mis mõjutavad mõõtetulemust samas suunas erinevatel päevadel samamoodi. Sellised efektid kas näiliselt nõrgendavad või tugevdavad ühte hapet teiste suhtes või põhjustavad üleüldist skaala kitsenemist või laienemist (mitmed ΔpK_a väärtused on süstemaatiliselt väiksemad või suuremad). Siiski on skaala kooskõlalisuse parameeter hea viis, kuidas hinnata mõõtmiste üldist kvaliteeti ning ühtlasi võimaldab see võrrelda sarnaseid skaalasid eri keskkondades. [34]

MeCN ja DCE keskkondades on skaala kooskõlalisuse parameetrid vastavalt $s(\text{MeCN}) = 0,03$ [10] ja $s(\text{DCE}) = 0,04$ [17], mis on mõlemad veidi väiksemad võrreldes DFB keskkonnaga. Ilmselt võib ionipaardumise mõju tugevus DFB keskkonnas sõltuda konkreetsetest ainetest ja ka ainete kontsentratsioonidest, mistõttu isegi suhteliste mõõtmiste puhul ei taandu see mõju täielikult välja. MeCN on DFB keskkonnaga võrreldes oluliselt polaarsem, mõõtmiste jaoks vajalikel madalatel kontsentratsioonidel praktiliselt ionipaardumist ei esine. DFB ja DCE on palju sarnasemad keskkonnad, kuid $s(\text{DFB})$ ja $s(\text{DCE})$ väärtuste põhjal on DFB keskkonnas

mõõtmiste kvaliteet mõnevõrra kehvem. See erinevus võib tuleneda sellest, et ioonsed ühendid kipuvad DFB keskkonnas vähesel määral lahusest välja sadenema, millest võiks järeldada, et DFB solvateerib ioone kehvemini kui DCE ning seetõttu on ionidel DFB keskkonnas rohkem põhjust otsida stabilisatsiooni ioonpaardumisest. Tõenäoliselt vähendab mõõtetäpsust mõnevõrra ka piiratud ulatusega spektrivahemik. DFB keskkonnas saab mõõtmisi teha üle 290 nm (arvutustes on enamasti madalaim kasutatav lainepikkus 300 nm). Nii MeCN kui ka DCE keskkondades on kasutatav spektrivahemik laiem. DCE keskkonnas on alumine piir 230 nm, MeCN keskkonnas 190 nm.

Eelmises lõigus kirjeldatud asjaolud, mis DFB keskkonnas mõõtetäpsust alandavad, on uuritud happeklasside seast eeldatavasti kõige vähem väljendunud CH-hapetel. CH-happed on võrreldes OH- ja NH-hapetega vähem tundlikud erinevatele kõrvalmõjudele lahuses (erinevad assotsiatsiooniprotsessid ja lisanditest, eelkõige veest, tingitud mõju), kuna CH-hapete anioonides on laeng happelisuse tsentrilt kõige ulatuslikumalt delokaliseeritud. Tundlikkus erinevate kõrvaliste protsesside suhtes väheneb reas $\text{OH} > \text{NH} > \text{CH}$ happed. [4] Kui koostada happelisuse skaala ja teha minimiseerimine võrrandi 22 põhjal, kaasates ainult CH-happed ning ainult CH-hapete vahelised mõõteseeriad, siis saadakse skaala kooskõlalise parameetriks $s(\text{CH}) = 0,04$. See on madalam, kui terve DFB skaala kooskõlalise parameeter $s(\text{DFB}) = 0,06$ ning võrreldav MeCN ja DCE keskkondades saadud happelisuse skaalade kooskõlalise parameetritega. Selline kooskõlalise parameetri väärtuse alanemine demonstreerib veenvalt, et CH-happed käituvad DFB keskkonnas usaldusväärsemalt võrreldes OH- ja NH-hapetega.

Kuna üldjuhul CH-hapetega tehtud mõõteseeriad olid usaldusväärsemad ja nendest saadud tulemused langesid omavahel paremini kokku ($s(\text{DFB}) = 0,06$ vs $s(\text{CH}) = 0,04$), siis otsustati CH-hapete pK_a väärtused esitada skaalal kahe komakohaga (kuigi teise komakoha täpsus ei ole kõrge). OH- ja NH-hapete puhul esines rohkem kehva kvaliteediga mõõteseeriad ja mõnevõrra vähem kokkulangevaid tulemusi ning seetõttu on nende hapete pK_a väärtused esitatud ühe komakohaga.

Üldjuhul osutusid kasutatud ained piisavalt puhasteks, valitud titrandid vastasid kehtestatud nõuetele ja protsessid olid pöörduvad. Reaktsioonide pöörduvust kontrolliti individuaalsete ainete edasi-tagasi tiitrimise teel. Esialgu tiitriti hape aluselise titrandiga neutraalsest vormist anioonsesse. Seejärel tiitriti happe anioon (happe konjugeeritud alus) happelise titrandiga tagasi neutraalsesse vormi. Protsess loeti pöörduvaks, kui nii aluselise kui happelise titrandiga tiitrimise käigus mõõdetud spektrid kattusid (alguses ja lõpus mõõdetud neutraalse piirvormi spektrid kattusid, tiitrimise käigus olid spektrite kujumuutused loogilised,

neeldumismaksimumi asukoht ei nihkunud, kõrvalisi neeldumismaksimume ei ilmnenud jne). Kui happel esines mõõtmistel kasutatavas lainepikkuste vahemikus isosbestiline punkt, siis aine puhtust sai hinnata ka isosbestilise punkti teravuse järgi – terav isosbestiline punkt viitas uuritava aine spektraalsele puhtusele. Mõõteseeriasiseste tulemuste ja mõõteseeriade vaheliste tulemuste kokkulangevus oli samuti tavaliselt rahuldav.

Mõned esialgu uurimiseks valitud happed ($4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-CH(CN)}_2$, $3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-CH(CN)}_2$, $3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-NH-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-3-NO}_2\text{-4-Cl}$, $2,6\text{-(OH)}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-COOH}$, $(\text{CN})_5\text{-fenool}$) otsustati skaalast välja jätta, kuna eelpool nimetatud tingimused ei olnud täidetud. Spektrite kujumuutused olid ebanormaalsed, pöörduvuse kontrolli käigus esines oluline neeldumismaksimumi asukoha nihkumine või isosbestiline punkt oli hajus. Osadel juhtudel ei olnud selliste anomaaliade tõttu võimalik adekvaatseid tulemusi üldse arvutada. Võimalik, et nimetatud anomaaliaid põhjustasid lisandid uuritavates ainetes või segasid tiitrimist keerukamad assotsiatsiooniprotsessid, mis ei piirdunud lihtsa ioonpaardumisega happe aniooni ja titrandi katiooni vahel. Viimane nendest võis tõsi olla eelkõige sulgudes loetletud karboksüülhappe ja fenooli puhul.

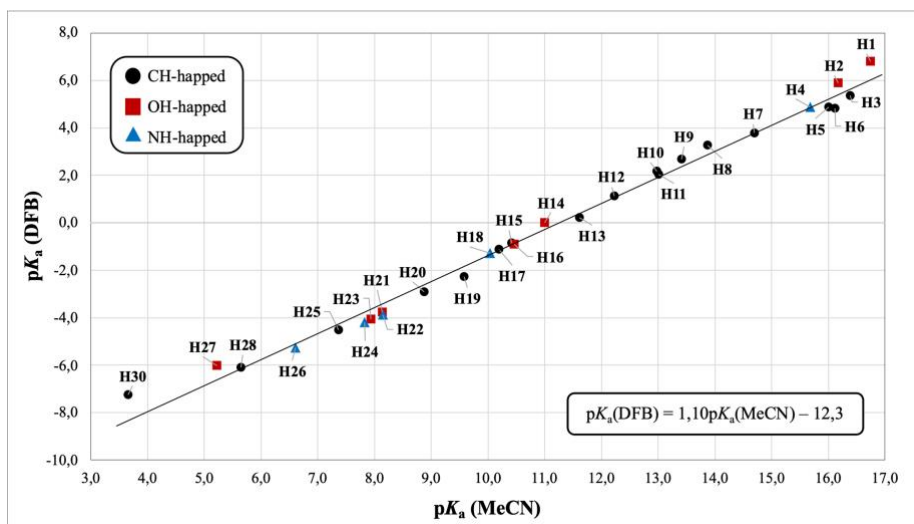
Minimiseerimisest (võrrand 22) jäeti välja kaks mõõteseeriat, mille puhul üheks happeks oli **H24** ($4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-NH-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-3-NO}_2\text{-4-Cl}$). Selle happega tehtud mõõteseeriade kokkulangevus ülejäänud skaalaga oli oluliselt halvem võrreldes teiste mõõteseeriatega. Samuti oli seeriasisene ΔpK_a väärtuste triiv nende mõõteseeriade puhul suurem ning erinevate arvutusmeetoditega saadud ΔpK_a väärtuste kokkulangevus seeriasiseselt oli kehv. Nendel põhjustel otsustati hape **H24** skaala minimiseerimisest välja jätta. Selle happe pK_a väärtus määrati pärast seda, kui kõigi ülejäänud ainete pK_a väärtused skaalal olid omistatud. Happe **H24** pK_a väärtus leiti eraldi mõlema võrdlusaine suhtes, kasutades vastavate võrdlusainete omistatud pK_a väärtusi ning nende suhtes mõõdetud ΔpK_a väärtusi. Lõplik skaalale kantud pK_a väärtus on nende pK_a väärtuste aritmeetiline keskmine. Kuna MeCN ja DCE keskkondades ei ole selle aine mõõtmisel probleeme olnud, siis tõenäoliselt ei ole DFB keskkonnas kehvema mõõtmiskvaliteedi põhjuseks aine ebapiisav puhtus. Ilmselt on probleemid seotud spetsiifiliselt selle aine, titrantide ja DFB vahelise koosmõjuga.

Veidi halvem tulemuste kvaliteet kippus olema ka mõõteseeriade puhul, kus üheks uuritavaks happeks oli **H30** ($2,3,5\text{-(CN)}_3\text{-tsüklopentadien}$) või **H4** ($4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-NH-CO-C}_6\text{H}_4\text{-4-Me}$). Probleemideks oli jällegi halvem seeriasisene tulemuste kokkulangevus ja halvem kokkulangevus ülejäänud skaalaga. Happe **H4** lahustuvus DFB keskkonnas on väga madal ja

tiitrimise käigus võis täheldada sadenemist. See võib olla üheks põhjuseks, miks selle happega läbi viidud mõõteseeriade tulemuste kokkulangevus ei olnud hea.

4.2 Tulemuste võrdlus teiste mittevesikeskkondadega

DFB keskkonnas happelisuse skaala koostamiseks valitud ainetele oli võimalik leida pK_a väärtused ka MeCN ja/või DCE keskkonnas. Need väärtused on toodud Tabelis 2. pK_a väärtuste korrelatsioon DFB ja MeCN keskkondade vahel on toodud Joonisel 2. Joonisel on toodud ka korrelatsioonivõrrand, mille $R^2 = 0,9908$, $s(\text{tõus}) = 0,02$ ja $s(\text{vabaliige}) = 0,2$. Korrelatsioonisirge tõus 1,10 on suurem kui 1, mille põhjal võib teha järelduse, et DFB diferentseeriv võime on veidi parem võrreldes MeCN keskkonnaga. See on ootuspärane, kuna DFB on nõrgemate happeliste ja aluseliste omadustega lahusti võrreldes MeCN keskkonnaga.

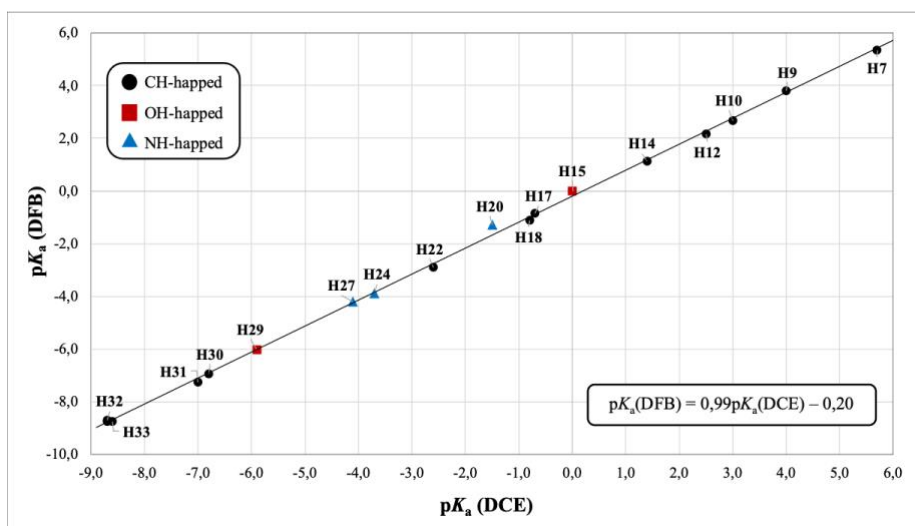


Joonis 2. Hapete pK_a (DFB) ja pK_a (MeCN) väärtuste korrelatsioon.

On näha, et pK_a väärtuste korrelatsioon kahe keskkonna vahel ei ole päris lineaarne, suuremat kõrvalekallet korrelatsioonisirgest on näha selle alumises otsas (tugevamate hapete piirkonnas). See viitaks sellele, et happed skaala alumises osas on DFB keskkonnas suhteliselt mõnevõrra nõrgemad võrreldes MeCN keskkonnaga. Sellel nähtusele võib välja pakkuda kolm põhjust. (1) Esiteks võibki see nii olla, et mingil põhjusel selles piirkonnas olevad happed on DFB keskkonnas nõrgemad võrreldes MeCN keskkonnaga. Korrelatsioon kahe keskkonna vahel ei pea olema ilmtingimata lineaarne vaid võib läheneda hoopis mõnele muule funktsioonile. (2) Teiseks, võib olla toimunud DFB happelisuse skaala kontraktsioon tugevate hapete piirkonnas. See tähendab, et võivad esineda teatud süstemaatilised efektid, mis muudavad skaala alumises

otsas olevad happed näiliselt nõrgemaks. (3) Kolmandaks, MeCN keskkonnas võib olla toimunud hoopis skaala laienemine tugevate hapete piirkonnas. Sarnaselt olukorraga (2) võivad MeCN keskkonnas esineda süstemaatilised efektid, mis on neid happeid näiliselt tugevamaks muutunud. See variant on aga ilmselt kõige ebatõenäolisem, kuna MeCN hapete skaalas on selles piirkonnas viidud erinevate hapetega läbi mitmeid mõõteseeriaid, mille omavaheline kooskõla on väga hea (parem kui DFB keskkonnas).

Joonisel 3 on toodud pK_a väärtuste korrelatsioon DFB ja DCE keskkondade vahel koos korrelatsioonisirge võrrandiga. Korrelatsioonisirge $R^2 = 0,9991$, $s(\text{tõus}) = 0,01$ ja $s(\text{vabaliige}) = 0,04$. Korrelatsioonisirge tõus 0,99 on ühikulisest tõusust eristamatu. Sellest ilmneb, et DFB ja DCE diferentseerivad võimed on väga sarnased, mis on oodatav, kuna DFB ja DCE on polaarsuse ja happelis-aluseliste omaduste poolest sarnased keskkonnad.



Joonis 3. Hapete pK_a (DFB) ja pK_a (DCE) väärtuste korrelatsioon.

DFB ja DCE pK_a väärtuste korrelatsioon on väga hea ning on näha, et kuigi hapete suhtelised tugevused üksteise suhtes veidi erinevad kahe keskkonna vahel, siis hapete üldine tugevuste järjestus jääb mõlemas keskkonnas samaks.

Siit järeldub ka, et ilmselt ei ole otstarbekas igas vähe- ja mittepolaarses lahustis ulatuslikku pK_a skaalat ehitada. Pigem võiks olla mõõdetud skaalad erinevates tüüplahustites, mis kuuluvad erinevatesse aineklassidesse. DFB ja DCE on sarnase polaarsusega ja väga nõrkade happelis-aluseliste omadustega, kuid esimene nendest on aromaadne lahusti, teine alifaatne. Kui eksperimentaalselt on kinnitatud, et kahe sellise keskkonna vahel on hea pK_a väärtuste korrelatsioon, siis võib eeldada, et DFB ja DCE keskkonnas loodud skaalade abil saab hapete

tugevuste järjestust ja tugevuste erinevusi ennustada ka teistes samadesse aineklassidesse kuuluvates vähepolaarsetes lahustites.

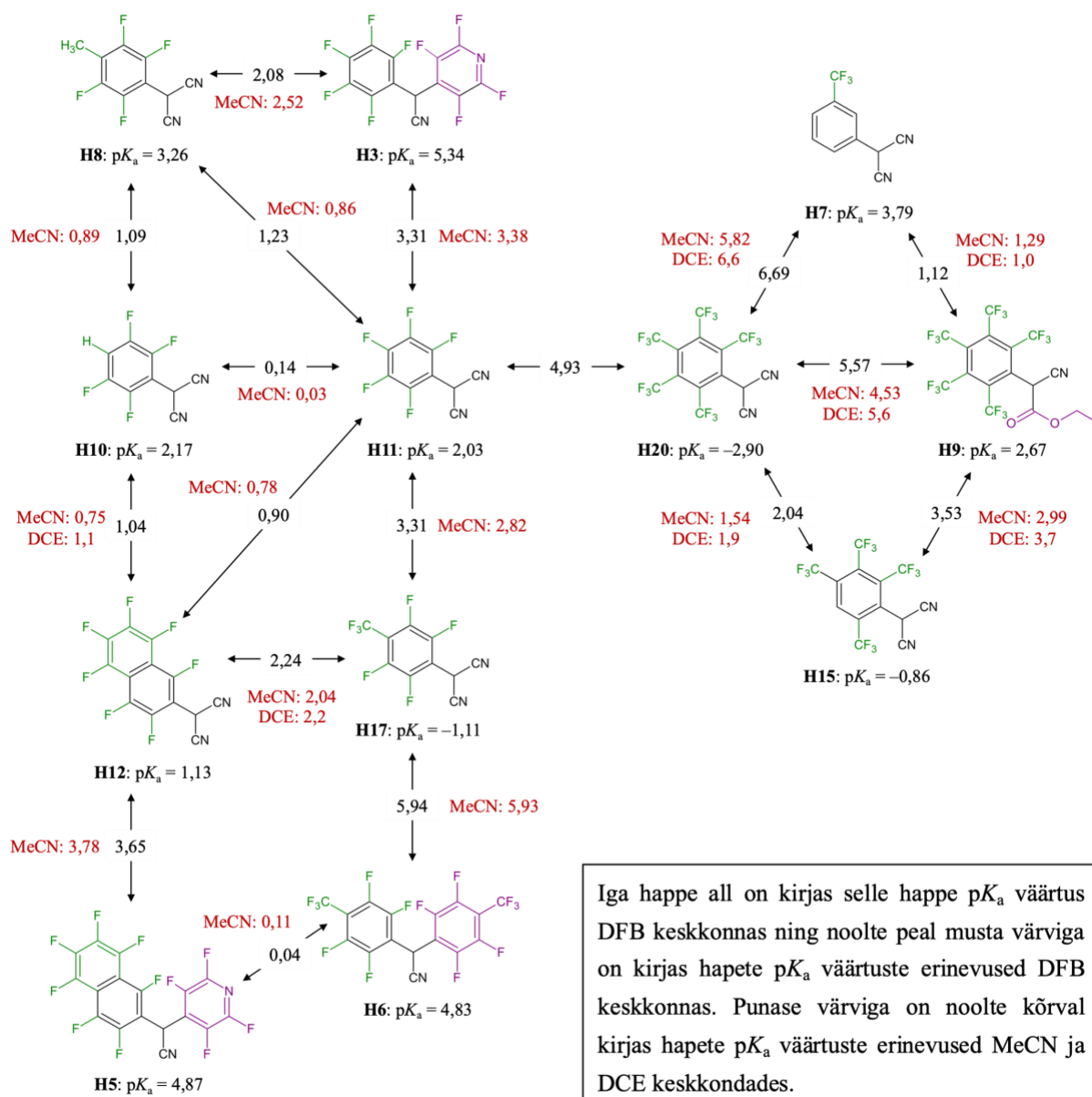
4.3 Struktuur-happelisus sõltuvused

Fenüülmalononitriilid

Mitmed selles töös uuritud CH-happed on fenüülmalononitriilid. Joonisel **4** on näha, et mitmete selliste CH-hapete aromaatses tuumas on asendajateks kas CF_3 - või F-rühmad. CF_3 -rühmasid sisaldavatest fenüülmalononitriilidest on kõige nõrgem **H7**, millel on asendis 3 üks CF_3 -rühm. CF_3 -rühmade lisamine aromaatsesse tuuma muudab happe tugevamaks – nelja CF_3 -rühmaga hape **H15** on 4,65 pK_a ühiku võrra tugevam hape kui **H7** ning viienda CF_3 -rühma lisamine (hape **H20**) muudab happe veel 2,04 pK_a ühiku võrra tugevamaks. See näitab, et CF_3 -rühmad on tugevate resonants- ja induktsioonefektide tõttu väga võimekad aniooni laengu delokaliseerimises anioonse tsentri pealt märkimisväärse hulga fluori aatomite peale ja seeläbi ka molekuli happelisuse kasvatamises. Hapete **H20** ja **H9** võrdlusest on näha, et kui fenüülmalononitriili üks CN-rühmadest asendada etoksükarbonüülrühmaga, muutub hape oluliselt nõrgemaks – **H20** ja **H9** pK_a väärtuste erinevus on 5,57. Siit on näha, et CN-rühm tekitab tugevamat induktsioonefekt ja aitab happeaniooni laengut delokaliseerida, samas kui etoksükarbonüülrühm nii tugevate elektronaktseptoorsete omadustega ei ole.

Võrreldes nende nelja happe (**H7**, **H9**, **H15**, **H20**) tugevuste erinevusi DFB ja MeCN keskkonnas ilmneb, et DFB keskkonnas on nende hapete tugevuste erinevused suuremad võrreldes erinevustega MeCN keskkonnas (vt Joonis **4**). DCE keskkonnas on aga nende hapete tugevuste erinevused lähedased DFB keskkonnaga. Sellest võrdlusest on näha, et DFB ja DCE on sarnaste diferentseerivate võimetega, samas kui DFB diferentseerivad võimed on mõnevõrra paremad kui MeCN keskkonnal.

Happeid **H11** ja **H20** võrreldes ilmneb samuti CF_3 -rühmade võimekus laengut anioonse tsentri pealt üle molekuli delokaliseerida. Kui asendada happes **H20** kõik CF_3 -rühmad F-rühmadega (hape **H11**), muudab see happe 4,93 pK_a ühiku võrra nõrgemaks. Happes **H11** asendis 4 F-rühma asendamine CH_3 -rühmaga (hape **H8**) muudab happe 1,23 pK_a ühiku võrra nõrgemaks. F-rühma ja H-rühma mõju happelisusele on võrdlemisi sarnane. Asendades positsioonis 4 fluori vesiniku vastu (hape **H10**) ei mõjuta happe tugevust kuigi palju – hapete **H11** ja **H10** pK_a väärtuste erinevus on vaid 0,14.



Joonis 4. Osade uuritud CH-hapete struktuur-happelisus sõltuvused erinevates lahustites.

F- ja CF_3 -rühmade võimekuse erinevust laengut delokaliseerida on näha ka hapete **H11** ja **H17** võrdluses. Ühe F-rühma asendamine CF_3 -rühmaga muudab happe 3,14 pK_a ühiku võrra tugevamaks. Nende efektide interpreteerimisel on abiks ka F- ja CF_3 -rühmade substituendikonstandid. Kuigi fluororühmal on veidi kõrgem induktsiooniefekt (induktsiooni substituendikonstandid $\sigma_F(F) = 0,57$ ja $\sigma_F(CF_3) = 0,46$), siis CF_3 -rühma elektronaktseptoorsed võimed on oluliselt tugevamad (resonantsi substituendikonstandid $\sigma_R(F) = -0,33$ ja $\sigma_R(CF_3) = 0,09$) ja nagu näha, on fluoroasendaja tegelikult resonantsdoonor [35]. Kui happes **H11** asendada benseenituum naftaleenituumaga (happe **H12**, kõikides positsioonides

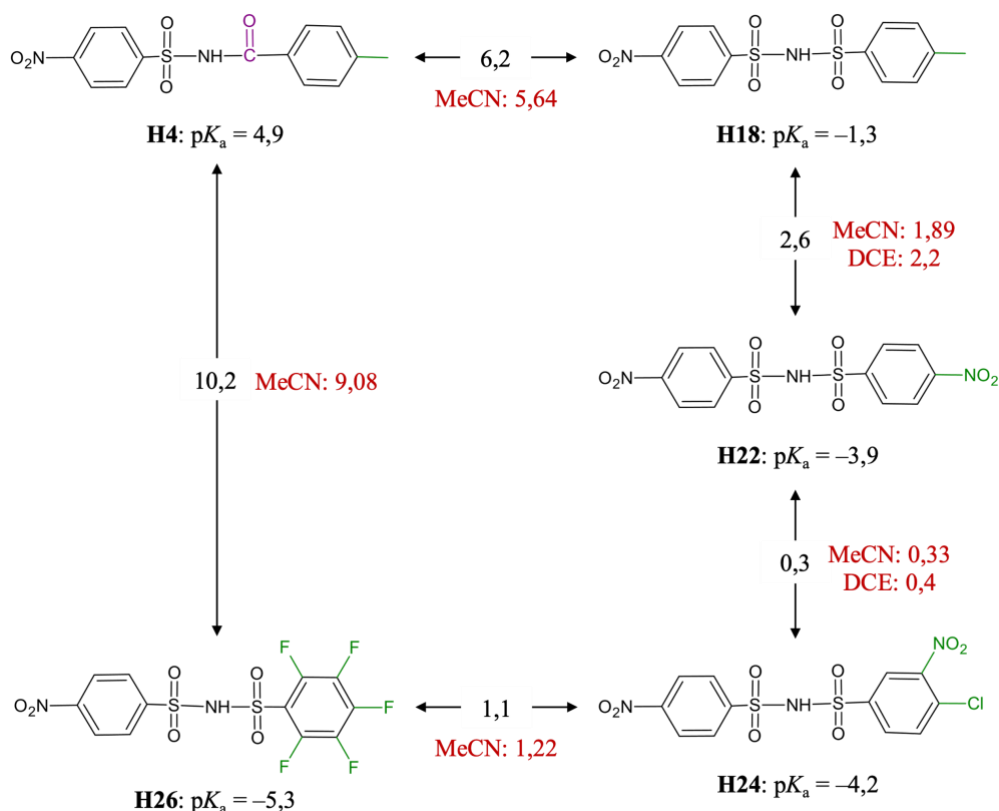
naftaleenituumas on jätkuvalt fluoriaatomid), siis mahukam aromaadne süsteem ja suurem arv fluoroasendajaid muudab happe mõnevõrra tugevamaks (pK_a väärtuste erinevus on 0,90).

Samuti saab osade F-rühmi sisaldavate malononitriilide puhul võrrelda seda, milline on ühe CN-rühma asendamise mõju happelisusele. Kui happes **H11** asendada üks CN-rühm F₄-püridüülrühmaga (hape **H3**), muutub hape 3,31 pK_a ühiku võrra nõrgemaks. See näitab, et CN-rühm põhjustab oluliselt tugevamat resonants- ja induktsioonefekt kui perfluoreeritud püridiinituum. Sarnast efekti on näha ka hapete **H12** ja **H5** võrdluses. Ühe CN-rühma asendamine F₄-püridüülrühmaga muudab happe 3,65 pK_a ühiku võrra nõrgemaks, nii et F₄-püridüülrühma efekt on umbes samas suurusjärgus kui **H11** ja **H3** võrdluses. Kui happes **H17** asendada üks CN-rühm 4-CF₃-2,3,5,6-F₄-fenüülrühmaga (happe **H6**, molekulis on kaks identsete asendajatega aromaatsset tuuma), muutub hape 5,94 pK_a ühiku võrra nõrgemaks. Siin ilmneb samuti CN-rühma tugev elektronaktseptorne efekt.

Sulfoonimiidid

Enamik selles töös uuritud NH-hapetest on lähedase struktuuriga sulfoonimiidid. On ka üks sulfonüül-karboksüülimiid (hape **H4**). Sulfoonimiidide abil saab samuti võrrelda erinevate asendajate mõju ühes aromaatses tuumas. Jooniselt 5 on näha, et nõrgimad selles töös uuritud sulfoonimiididest sisaldavad ühes aromaatses tuumas CH₃-rühma asendis 4. Kui CH₃-rühm asendada NO₂-rühmaga, muudab see happe 2,6 pK_a ühiku võrra tugevamaks (**H18** vs **H22**), mis näitab, et NO₂-rühm on oluliselt võimekam happeaniooni laengu delokaliseerimises. Kui aromaatses tuumas viia nitrorühm asendisse 3 ja lisada asendisse 4 Cl-rühm (**H22** vs **H24**), kasvab happelisus vähem. Hapete **H22** ja **H24** pK_a väärtuste erinevus on 0,3. Suurem mõju happelisusele ilmneb jälle siis, kui vastavas aromaatses tuumas on kõikideks asendajateks F-rühmad (hape **H26**). **H26** on 1,1 pK_a ühiku võrra tugevam kui hape kui **H24** ning 1,4 pK_a ühiku võrra tugevam kui ainult NO₂-rühma sisaldav hape **H22**. Võrreldes happeid **H4** ja **H18** on näha, et ühtlasi mängivad happelisuse juures olulist rolli ka happelisuse tsentri lämmastiku küljes olevad sulfoonrühmad. Kui üks sulfoonrühmadest lämmastiku küljes asendada karbonüülrühmaga, muutub hape lausa 2,6 pK_a ühiku võrra nõrgemaks.

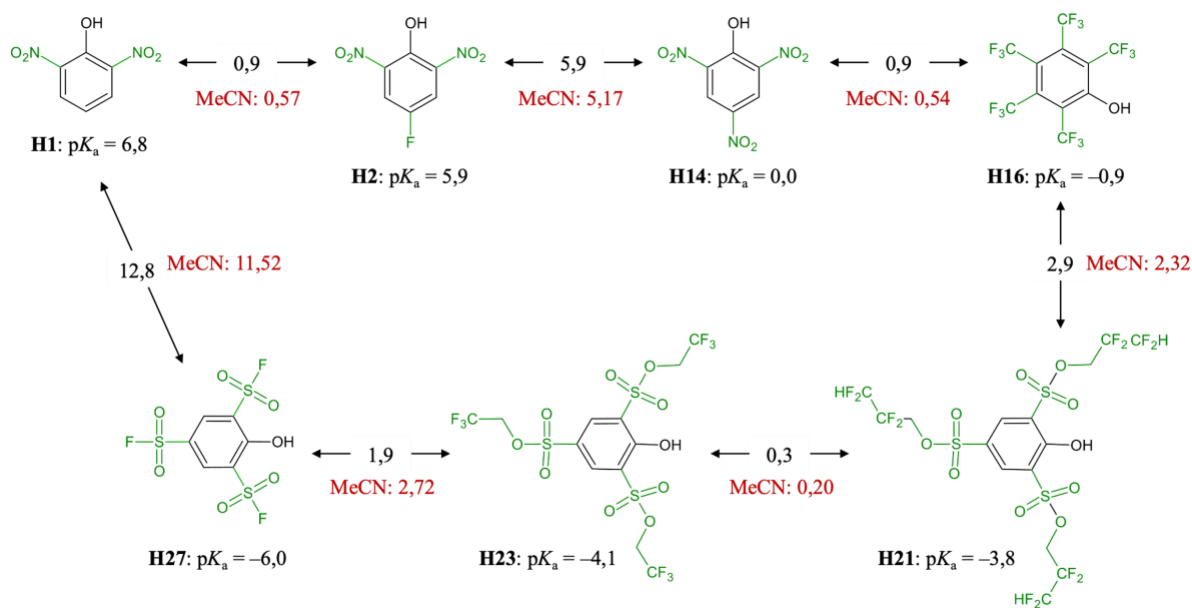
Üldiselt kipuvad nende hapete tugevuste erinevused MeCN keskkonnas samuti olema väiksemad kui DFB keskkonnas (vt Joonis 5 punased väärtused). Kui võrrelda hapet **H24** talle kahe lähima NH-happega (**H22** ja **H26**), siis nende paaride puhul on näha, et pK_a väärtuste erinevused MeCN keskkonnas on samas suurusjärgus või veidi suuremad kui DFB keskkonnas.



Joonis 5. Uuritud NH-hapete struktuur-happelisus sõltuvused erinevates keskkondades.

Fenoolid

Kõik töös uuritud OH-happed on fenoolid. Nii CH- kui ka NH-hapete puhul nähtud trendid kajastuvad ka OH-hapete võrdluses (vt Joonis 6). Nõrgim uuritud fenool selles töös on hape **H1**, millel on asendites 2 ja 6 NO_2 -rühmad. Ühe F-rühma lisamine asendisse 4 (hape **H2**) muudab happe 0,9 pK_a ühiku võrra tugevamaks. Oluliselt suurem mõju happelisusele ilmneb siis, kui asendis 4 olev F-rühm asendada NO_2 -rühmaga (hape **H14**). Hapete **H2** ja **H14** pK_a väärtuste erinevus on 5,9. Kui kolme NO_2 -rühma asemel on fenoolis kõigiks asendajateks CF_3 -rühmad, muutub hape 0,9 pK_a ühiku võrra tugevamaks (hape **H16**). Kuigi NO_2 -rühm põhjustab aromaatses tuumas tugevama induktsioon- ja resonantsefekti võrreldes CF_3 -rühmaga ($\sigma_F(\text{NO}_2) = 0,64$ ja $\sigma_F(\text{CF}_3) = 0,46$, $\sigma_R(\text{NO}_2) = 0,16$ ja $\sigma_R(\text{CF}_3) = 0,09$), suudavad viis CF_3 -rühma efektiivsemalt negatiivset laengut happelisuse tsentrilt delokaliseerida võrreldes kolme nitrorühmaga.



Joonis 6. Uuritud OH-hapete struktuur-happelisus sõltuvused erinevates keskkondades.

NO₂- ja CF₃-rühmadega võrreldes veelgi paremini delokaliseerivad aniooni laengut -SO₂OCH₂CF₂CF₂H ja -SO₂OCHCF₃ rühmad (vastavalt happed **H21** ja **H23**, mõlemal juhul on vastavad asendajad aromaatses tuumas positsioonides 2,4 ja 6). Hapete **H16** ja **H21** pK_a väärtuste erinevus on 2,9. Samas hapete **H21** ja **H23** omavaheline tugevuste erinevus on väiksem, 0,3 pK_a ühikut. Happed **H23** 3,3,3-trifluoroetoksüsulfonüülrühma teise süsiniku küljes olevad kolm fluoriaatomit tekitavad mõnevõrra tugevama induktsiooniefekti kui happes **H21** 2,2,3,3-tetrafluorobutoksüsulfonüülrühma teise süsiniku küljes olevad kaks fluoriaatomit.

Tugevaim selles töös uuritud fenool on hape **H27**, millel on sarnaselt hapetega **H21** ja **H23** samades asendites kolm SO₂F-rühma. Otse väävliaatomi küljes olev fluoriaatom põhjustab sulfonüülrühmas tugevamat induktsiooniefekti kui hapetes **H23** ja **H21** kaugemal paiknevad fluoriaatomid. Hapete **H27** ja **H23** pK_a väärtuste erinevus on 1,9 ning hapete **H27** ja **H21** pK_a väärtuste erinevus on 2,2. SO₂F-rühmade tugev induktsioon- ja resonantsefekt ilmneb ka võrdluses happega **H14**. Kolme SO₂F-rühmaga hape **H27** on lausa 6 pK_a ühiku võrra tugevam hape kui kolme nitrorühmaga **H14**. Seda nähtust seletavad taaskord ilmekalt ka mõlema asendusrühma substituendikonstandid: $\sigma_F(\text{NO}_2) = 0,64$ ja $\sigma_F(\text{SO}_2\text{F}) = 0,80$ ning $\sigma_R(\text{NO}_2) = 0,16$ ja $\sigma_R(\text{SO}_2\text{F}) = 0,22$ [35].

Üldiselt on pK_a väärtuste erinevused OH-hapete puhul samuti DFB keskkonnas suuremad võrreldes MeCN keskkonnaga. Vaid hapete **H23** ja **H27** tugevuste erinevus DFB keskkonnas on palju väiksem kui MeCN keskkonnas.

5. Kokkuvõte

Käesoleva töö tulemusena loodi teadaolevalt esimene kooskõlaline happelisuse skaala 1,2-difluorobenseenis (DFB). Skaala koosneb 33 hapest, mille seas on esindatud 21 CH-hapet, 7 OH-hapet ja 5 NH-hapet. Kogu skaala kooskõllalisuse parameeter on $s(\text{DFB}) = 0,06$. Ainult CH-happeid ja nende vahelisi mõõteseeriaid hõlmava skaala kooskõllalisuse parameeter oleks $s(\text{CH}) = 0,04$. $s(\text{DFB})$ on veidi suurem kui kooskõllalisuse parameetrid atsetonitriilis (MeCN) ja 1,2-dikloroetaanis (DCE), kuid $s(\text{CH})$ on MeCN ja DCE kooskõllalisuse parameetritega võrreldav ($s(\text{MeCN}) = 0,03$ ja $s(\text{DCE}) = 0,04$). Sellest võib järeldada, et CH-happed käituvad DFB keskkonnas usaldusväärsemalt ja on vähem tundlikud erinevatele kõrvalmõjudele lahuses, võrreldes OH- ja NH-hapetega.

Uuriti ka seda, kuidas korreleeruvad DFB keskkonnas saadud tulemused pK_a väärtustega MeCN ja DCE keskkondades. Üldiselt on pK_a väärtused DFB keskkonnas heas korrelatsioonis pK_a väärtustega teistes lahustites. DFB ja MeCN pK_a väärtuste korrelatsiooni puhul on täheldada mõningat ebakõla skaala alumises osas (tugevate hapete piirkonnas), kuid ühest põhjust selle jaoks käesolevas töös ei leitud. DFB ja DCE keskkondade vahel korreleeruvad pK_a väärtused väga hästi. Üldine hapete tugevuste järjestus jääb kahes lahustis samaks ning ka hapete tugevused üksteise suhtes on kahes lahustis sarnased. Sellest tulenevalt võib eeldada, et ilmselt saab ka teistes sarnastes madala polaarsusega lahustites hinnata hapete omavahelisi tugevusi DFB ja/või DCE pK_a skaalade abil ning laiaulatuslike pK_a skaalade koostamine arvukates sarnastes lahustites ei ole otstarbekas.

DFB keskkonnas koostatud happelisuse skaalas olevaid tugiväärtusi saab tulevikus kasutada teiste huvipakkuvate ainete pK_a väärtuste määramiseks selles lahustis. Lisaks happelisuse skaalale saaks jätkata ka aluselisuse skaala laiendamist DFB keskkonnas ning seejärel võrrelda, kuidas korreleeruvad aluste konjugeeritud hapete pK_a väärtused tulemustega teistes lahustites.

6. Kasutatud kirjandus

1. C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
2. B.G. Cox, *Acids and Bases: Solvent Effects on Acid-Base Strength*, Oxford University Press, Oxford, 2013.
3. 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 pK_a Units: Unification of Different Basicity Scales, *The Journal of Organic Chemistry*. 70 (2005) 1019–1028.
4. 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, *The Journal of Organic Chemistry*. 71 (2006) 2829–2838.
5. A. Kütt, T. Rodima, J. Saame, E. Raamat, V. Mäemets, I. Kaljurand, I.A. Koppel, R.Yu. Garlyauskayte, Y.L. Yagupolskii, L.M. Yagupolskii, E. Bernhardt, H. Willner, I. Leito, Equilibrium Acidities of Superacids, *The Journal of Organic Chemistry*. 76 (2011) 391–395.
6. K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
7. A. Kütt, S. Selberg, I. Kaljurand, S. Tshepelevitsh, A. Heering, A. Darnell, K. Kaupmees, M. Piirsalu, I. Leito, pK_a values in organic chemistry – Making maximum use of the available data, *Tetrahedron Letters*. 59 (2018) 3738–3748.
8. J.-L.M. Abboud, R. Notari, Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents, *Pure and Applied Chemistry*. 71 (1999) 645–718.
9. J. Reijenga, A. van Hoof, A. van Loon, B. Teunissen, Development of Methods for the Determination of pK_a Values, *Analytical Chemistry Insights*. 8 (2013) 53–71.
10. A. Kütt, S. Tshepelevitsh, J. Saame, M. Lõkov, I. Kaljurand, S. Selberg, I. Leito, Strengths of Acids in Acetonitrile, *European Journal of Organic Chemistry*. 9 (2021) 1407–1419.
11. J. Saame, T. Rodima, S. Tshepelevitsh, A. Kütt, I. Kaljurand, T. Haljasorg, I.A. Koppel, I. Leito, Experimental Basicities of Superbasic Phosphonium Ylides and Phosphazenes, *The Journal of Organic Chemistry*. 81 (2016) 7349–7361.

12. R.P. Buck, S. Rondinini, A.K. Covington, F.G.K. Baucke, C.M.A. Brett, M.F. Camoes, M.J.T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K.W. Pratt, P. Spitzer, G.S. Wilson, Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002), *Pure and Applied Chemistry*. 74 (2002) 2169–2200.
13. E. Parman, L. Toom, S. Selberg, I. Leito, Determination of pKa values of fluorocompounds in water using ¹⁹F NMR, *Journal of Physical Organic Chemistry*. 32 (2019) 3940–3947.
14. S. Tšepelevitš, A. Kütt, M. Lõkov, I. Kaljurand, J. Saame, A. Heering, P.G. Plieger, R. Vianello, I. Leito, On the Basicity of Organic Bases in Different Media, *European Journal of Organic Chemistry*. 40 (2019) 6735–6748.
15. F.G. Bordwell, Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution, *Accounts of Chemical Research*. 21 (1988) 456–463.
16. K. Izutsu, Acid-base dissociation constants in dipolar aprotic solvents, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990.
17. E. Paenurk, K. Kaupmees, D. Himmel, A. Kütt, I. Kaljurand, I.A. Koppel, I. Krossing, I. Leito, A unified view to Brønsted acidity scales: do we need solvated protons?, *Chemical Science*. 8 (2017) 6964–6973.
18. K. Kaupmees, R. Järviste, I. Leito, Basicity of Very Weak Bases in 1,2-Dichloroethane, *Chemistry - A European Journal*. 22 (2016) 17445–17449.
19. 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, *The Journal of Organic Chemistry*. 68 (2003) 9988–9993.
20. K. Abdur-Rashid, T.P. Fong, B. Greaves, D.G. Gusev, J.G. Hinman, S.E. Landau, A.J. Lough, R.H. Morris, An Acidity Scale for Phosphorus-Containing Compounds Including Metal Hydrides and Dihydrogen Complexes in THF: Toward the Unification of Acidity Scales, *Journal of the American Chemical Society*. 122 (2000) 9155–9171.
21. D. Barrón, J. Barbosa, Acid–base behaviour of substituted phenolic substances and resolution of acid strength in tetrahydrofuran, *Analytica Chimica Acta*. 403 (2000) 339–347.
22. A. Trummal, L. Lipping, I. Kaljurand, I.A. Koppel, I. Leito, Acidity of Strong Acids in Water and Dimethyl Sulfoxide, *The Journal of Physical Chemistry*. 120 (2016) 3663–3669.

23. I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni, Henryk. Smagowski, Acid-base strength in N,N-dimethylformamide, *Analytical Chemistry*. 42 (1970) 1622–1628.
24. T.R. O'Toole, J.N. Younathan, B.P. Sullivan, T.J. Meyer, 1,2-Difluorobenzene: a relatively inert and noncoordinating solvent for electrochemical studies on transition-metal complexes, *Inorganic Chemistry*. 28 (1989) 3923–3926.
25. D. Dhar, W.B. Tolman, Hydrogen Atom Abstraction from Hydrocarbons by a Copper(III)-Hydroxide Complex, *Journal of the American Chemical Society*. 137 (2015) 1322–1329.
26. A.T. Barth, M. Morales, J.R. Winkler, H.B. Gray, Photoredox Catalysis Mediated by Tungsten(0) Arylisocyanides in 1,2-Difluorobenzene, *Inorganic Chemistry*. 61 (2022) 7251–7255.
27. T. Krämer, M.R. Gyton, I. Bustos, M.J.G. Sinclair, S. Tan, C.J. Wedge, S.A. Macgregor, A.B. Chaplin, Stability and C–H Bond Activation Reactions of Palladium(I) and Platinum(I) Metalloradicals: Carbon-to-Metal H-Atom Transfer and an Organometallic Radical Rebound Mechanism, *Journal of the American Chemical Society*. 145 (2023) 14087–14100.
28. S.D. Pike, M.R. Crimmin, A.B. Chaplin, Organometallic chemistry using partially fluorinated benzenes, *Chemical Communications*. 53 (2017) 3615–3633.
29. E.B. Troughton, K.E. Molter, E.M. Arnett, Coordination, heterolysis, and electron-transfer reactions involving delocalized carbocations and carbanions in solution, *Journal of the American Chemical Society*. 106 (1984) 6726–6735.
30. 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, *The Journal of Organic Chemistry*. 73 (2008) 2607–2620.
31. I. Leito, I. Kaljurand, I.A. Koppel, L.M. Yagupolskii, V.M. Vlasov, Spectrophotometric Acidity Scale of Strong Neutral Brønsted Acids in Acetonitrile, *The Journal of Organic Chemistry*. 63 (1998) 7868–7874.
32. I. Leito, E. Raamat, A. Kütt, J. Saame, K. Kipper, I.A. Koppel, I. Koppel, M. Zhang, M. Mishima, L.M. Yagupolskii, R.Yu. Garlyauskayte, A.A. Filatov, Revision of the Gas-Phase

Acidity Scale below 300 kcal mol⁻¹, *The Journal of Physical Chemistry A*. 113 (2009) 8421–8424.

33. L.S. Lasdon, R.L. Fox, M.W. Ratner, Nonlinear optimization using the generalized reduced gradient method, *Recherche Opérationnelle*. 8 (1974) 73–103.

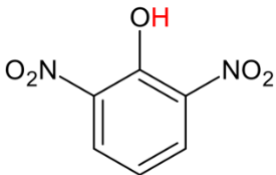
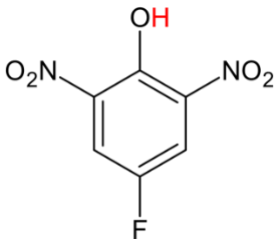
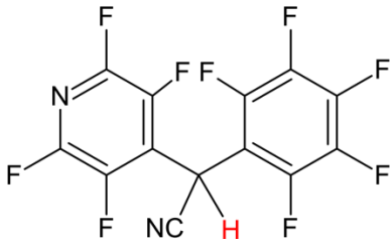
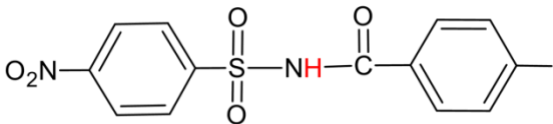
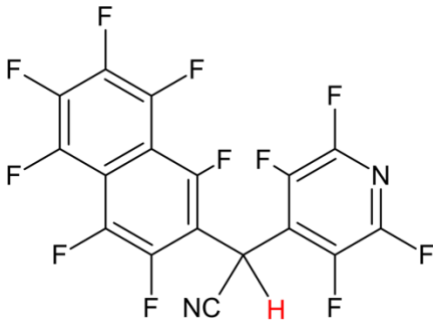
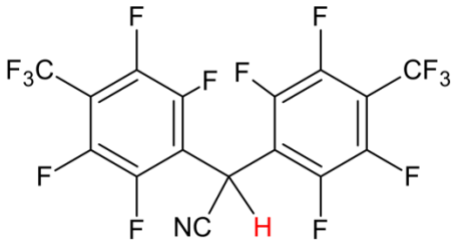
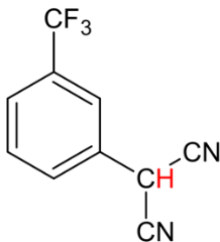
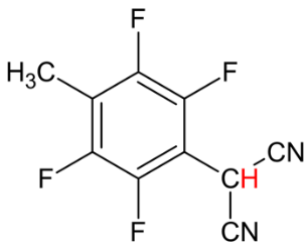
34. L. Sooväli, I. Kaljurand, A. Kütt, I. Leito, Uncertainty estimation in measurement of pK_a values in nonaqueous media: A case study on basicity scale in acetonitrile medium, *Analytica Chimica Acta*. 566 (2006) 290–303.

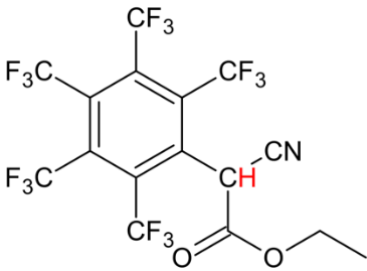
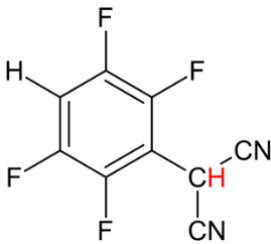
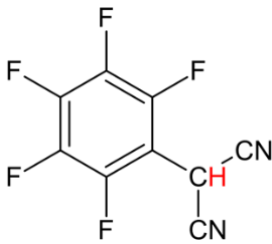
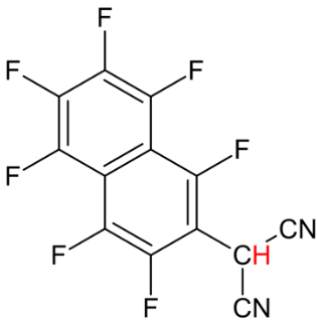
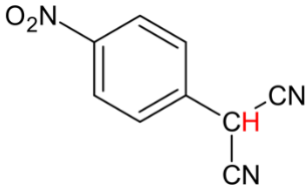
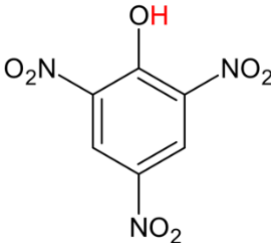
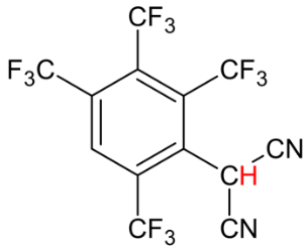
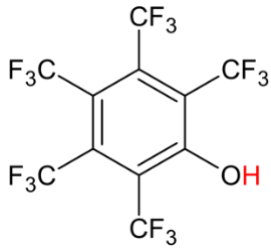
35. C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters, *Chemical Reviews*. 91 (1991) 165–195.

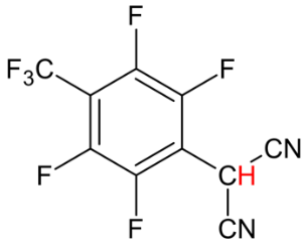
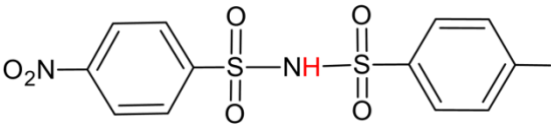
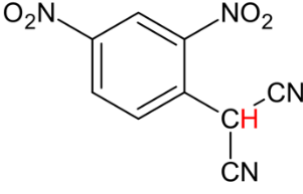
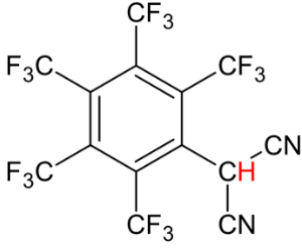
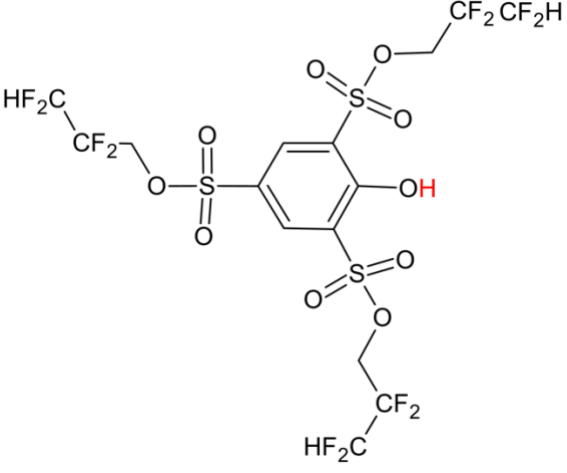
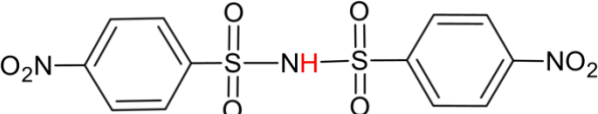
7. Lisad

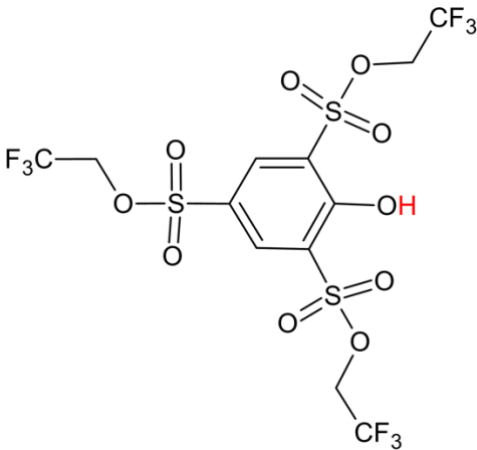
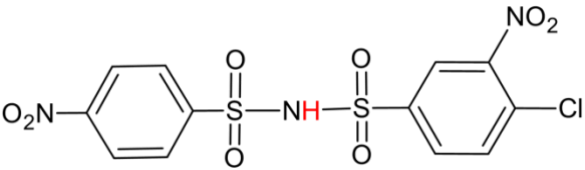
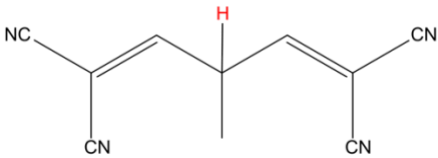
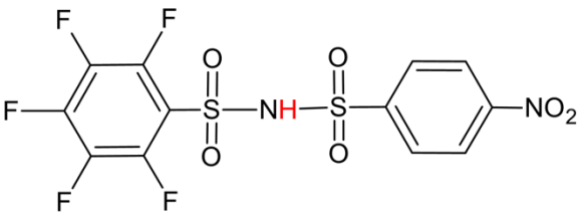
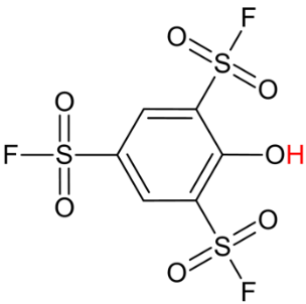
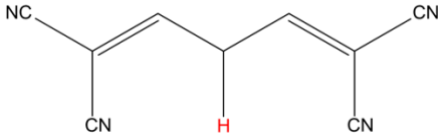
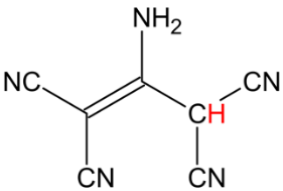
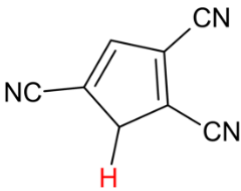
Lisa 1. Uuritud hapete struktuurivalemid

Punasega on igas molekulis tähistatud happeline vesinikuaatom, mis happe deprotoneerimisel molekulist vesinikioonina lahkub.

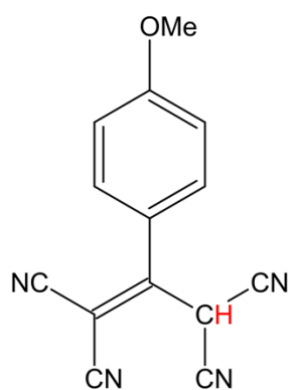
H1 – 2,6-(NO₂)₂-fenool 	H2 – 4-F-2,6-(NO₂)₂-fenool 
H3 – (4-NC₅F₄)-(C₆F₅)-CHCN 	H4 – 4-NO₂-C₆H₄-SO₂-NH-CO-C₆H₄-4-Me 
H5 – (4-NC₅F₄)-(2-C₁₀F₇)-CHCN 	H6 – (4-CF₃-C₆F₄)₂-CHCN 
H7 – 3-CF₃-C₆H₄-CH(CN)₂ 	H8 – 4-Me-C₆F₄-CH(CN)₂ 

H9 – 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-C₆-CH(CN)COOEt 	H10 – 4-H-C₆F₄-CH(CN)₂ 
H11 – C₆F₅-CH(CN)₂ 	H12 – 2-C₁₀F₇-CH(CN)₂ 
H13 – 4-NO₂-C₆H₄-CH(CN)₂ 	H14 – Pikriinhape 
H15 – 2,3,4,6-(CF₃)₄-C₆H-CH(CN)₂ 	H16 – 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-fenoool 

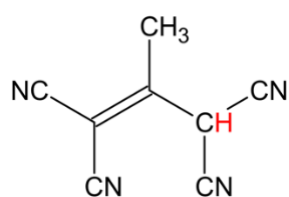
H17 – 4-CF₃-C₆F₄-CH(CN)₂ 	H18 – 4-NO₂-C₆H₄-SO₂-NH-Tos 
H19 – 2,4-(NO₂)₂-C₆H₃-CH(CN)₂ 	H20 – 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-C₆-CH(CN)₂ 
H21 – 2,4,6-(SO₂OCH₂CF₂CF₂H)₃-phenol 	H22 – (4-NO₂-C₆H₄-SO₂)₂NH 

H23 – 2,4,6-(SO₂OCH₂CF₃)₃-fenool 	H24 – 4-NO₂-C₆H₄-SO₂-NH-SO₂-C₆H₃-3-NO₂-4-Cl 
H25 – Me-TCNPD 	H26 – C₆F₅-SO₂-NH-SO₂-C₆H₄-4-NO₂ 
H27 – 2,4,6-(SO₂F)₃-fenool 	H28 – H-TCNPD 
H29 – NH₂-TCNPD 	H30 – 2,3,5-(CN)₃-tsüklopentadien 

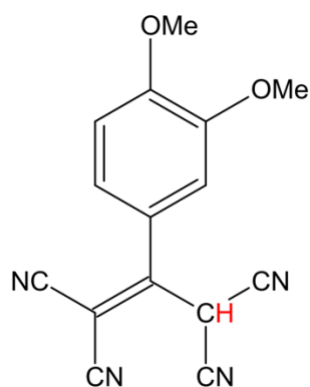
H31 – 4-MeO-C₆H₄-TCNP



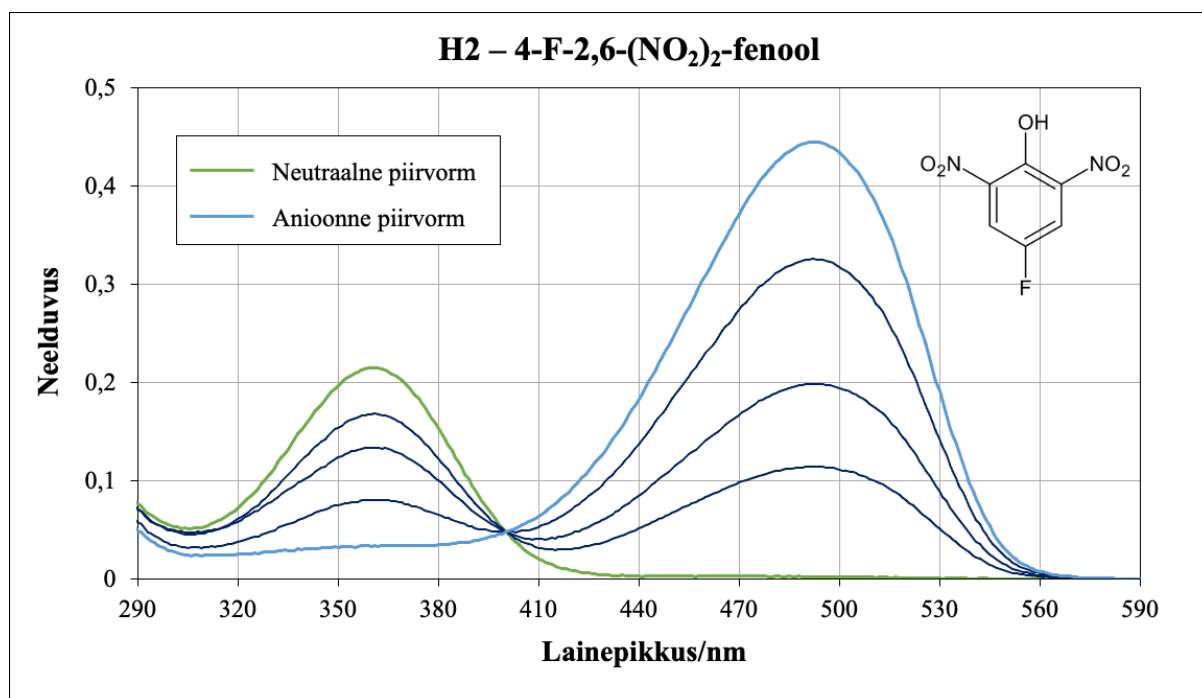
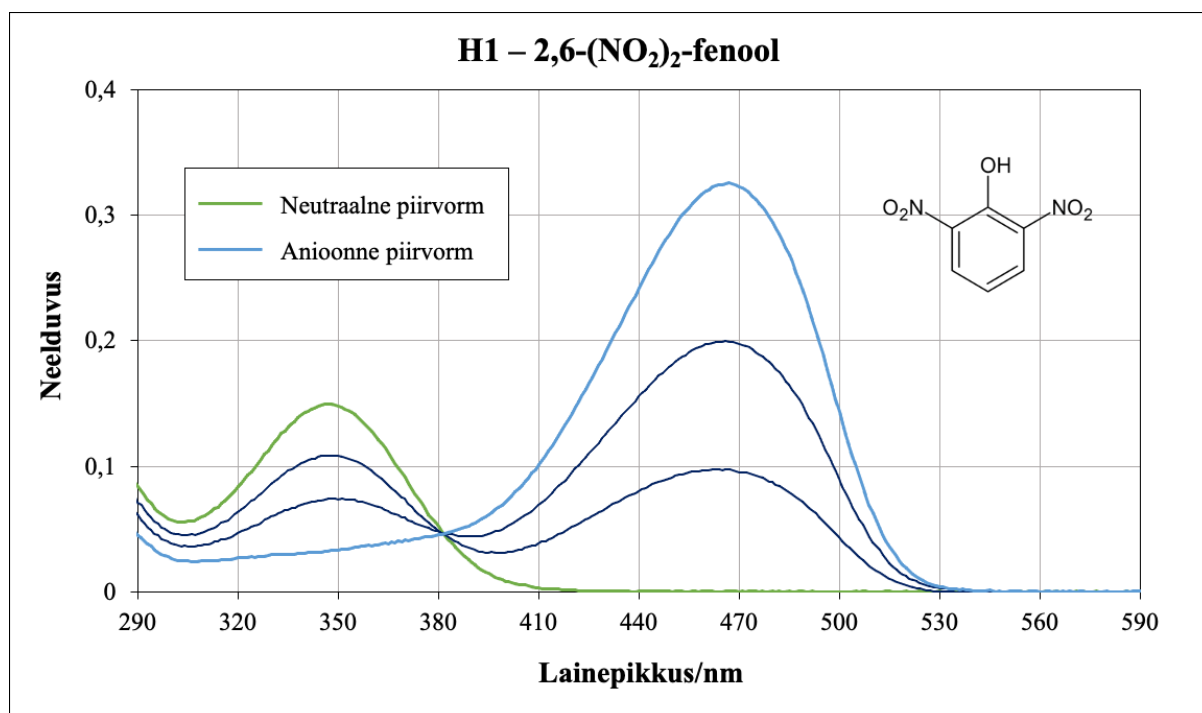
H32 – Me-TCNP

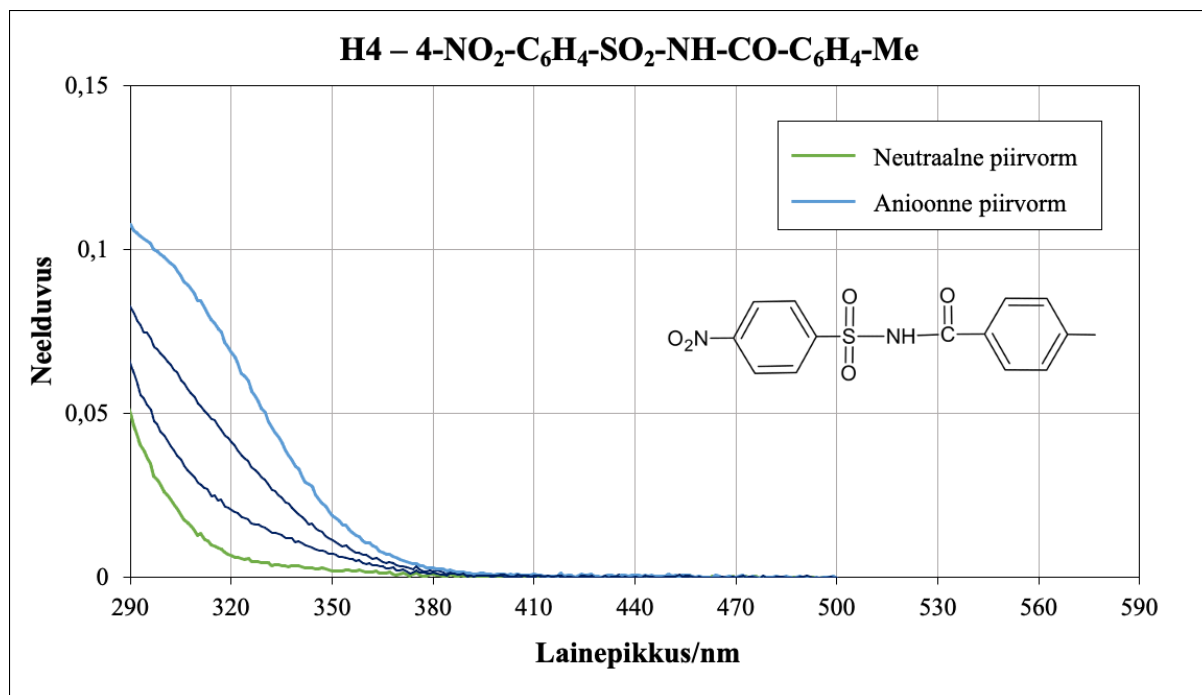
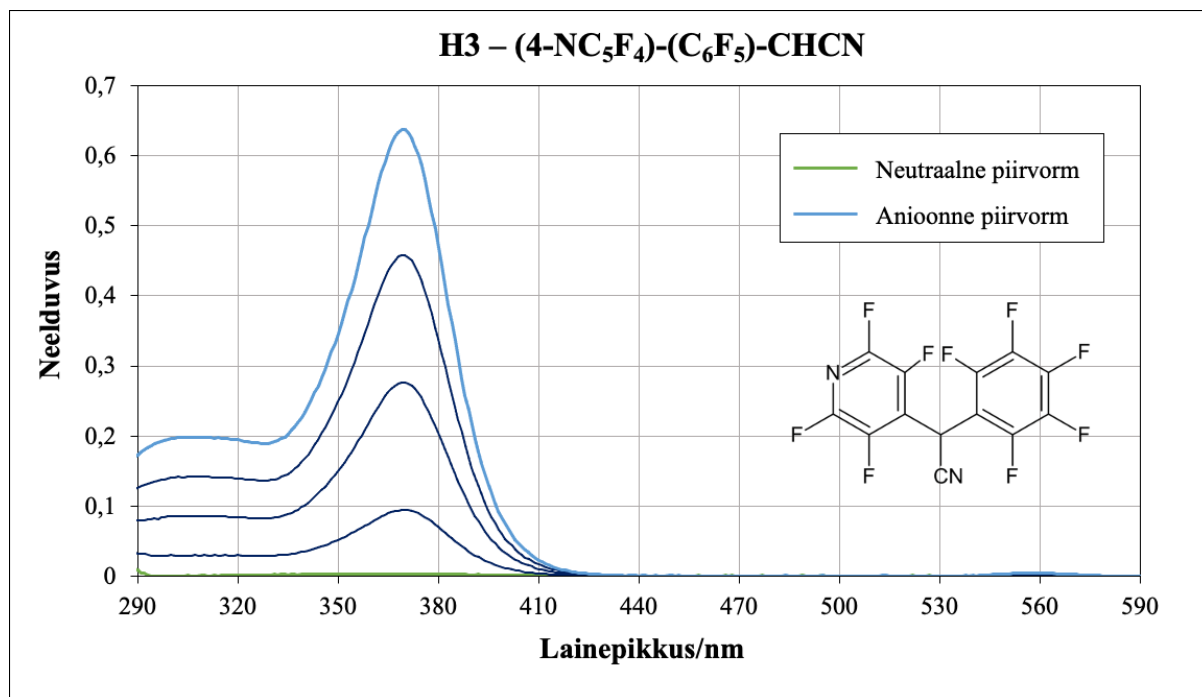


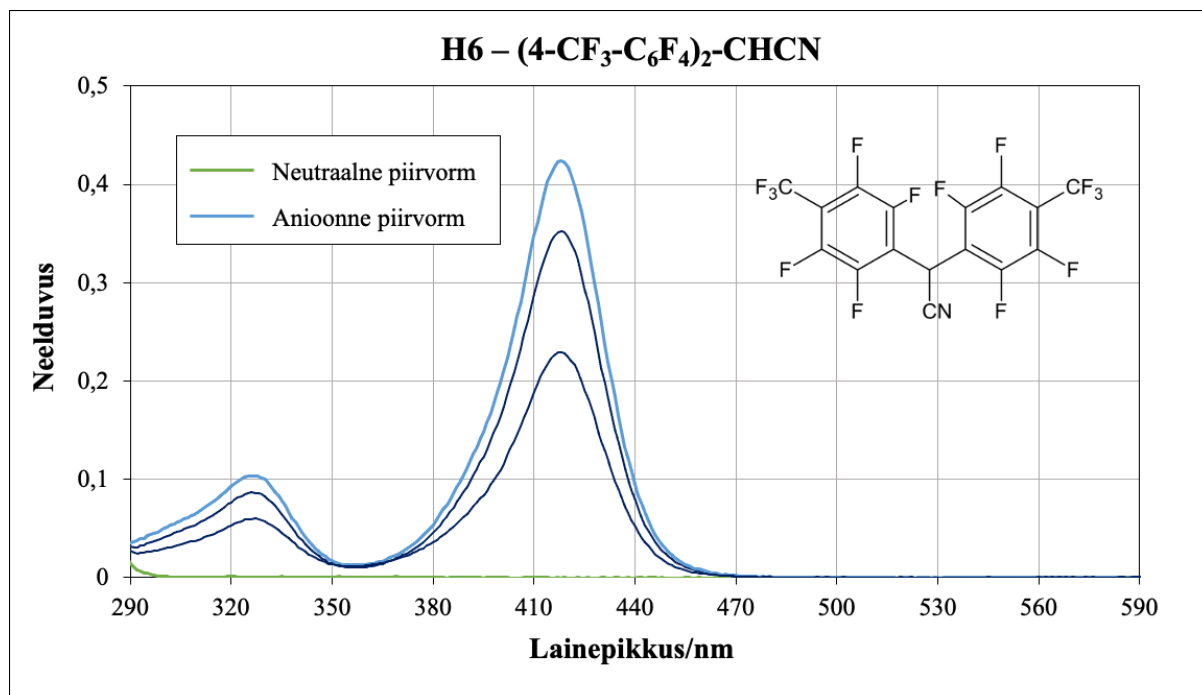
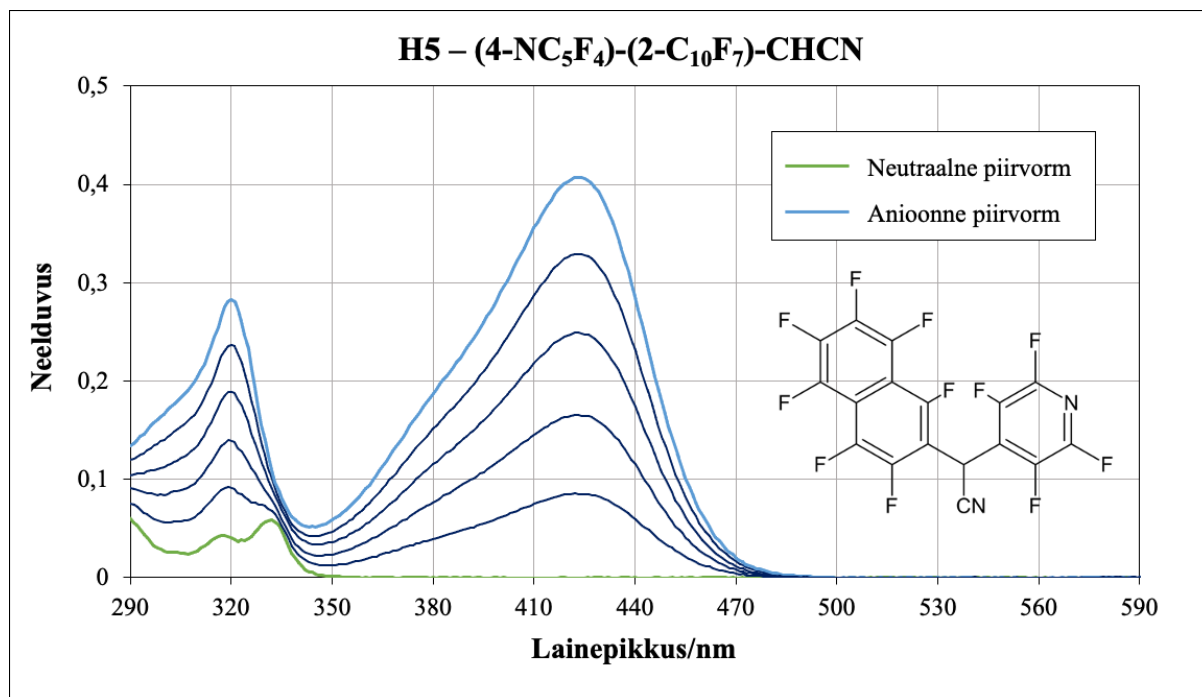
H33 – 3,4-(MeO)₂-C₆H₃-TCNP

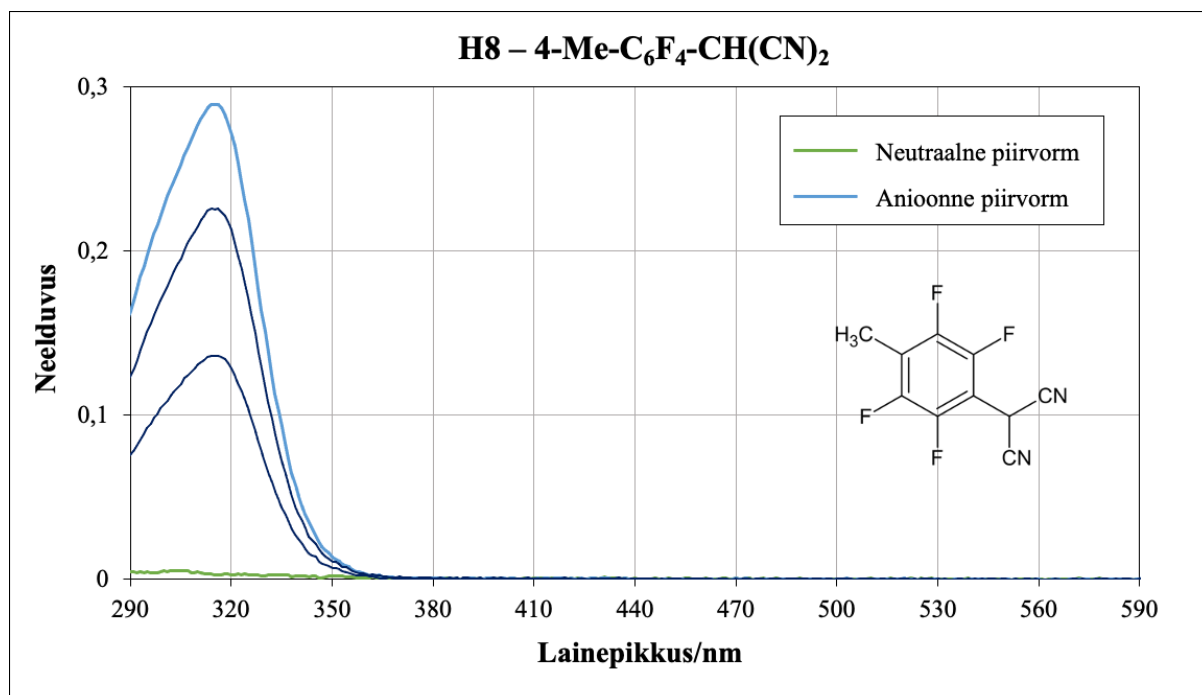
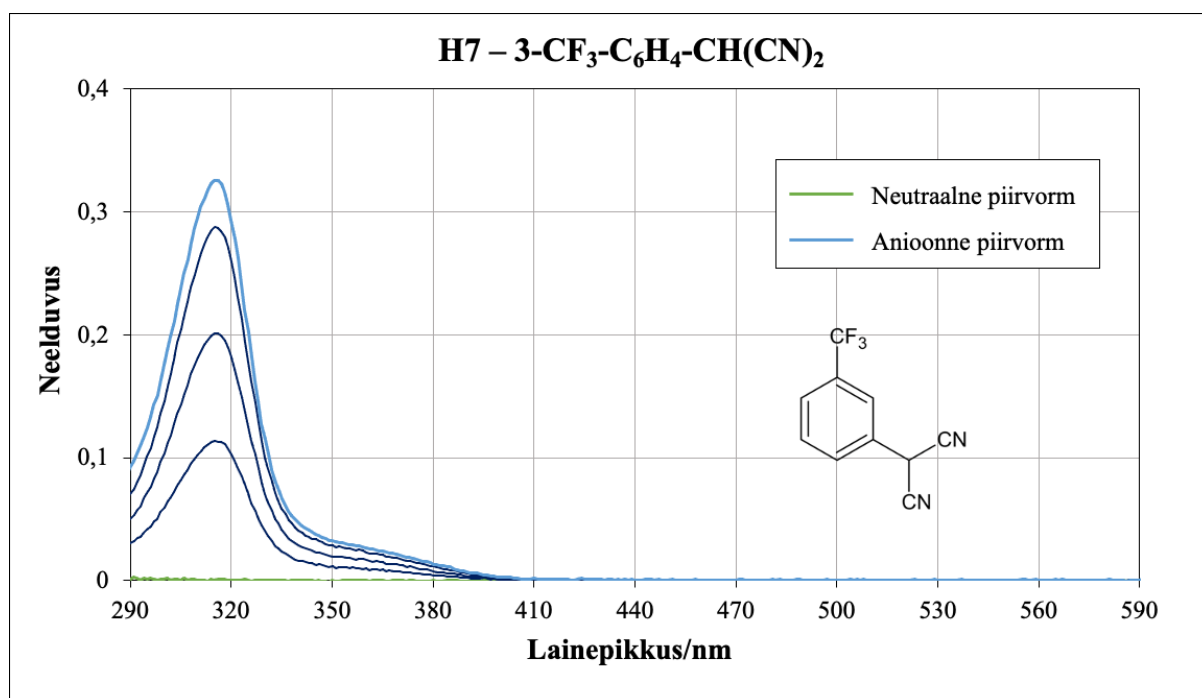


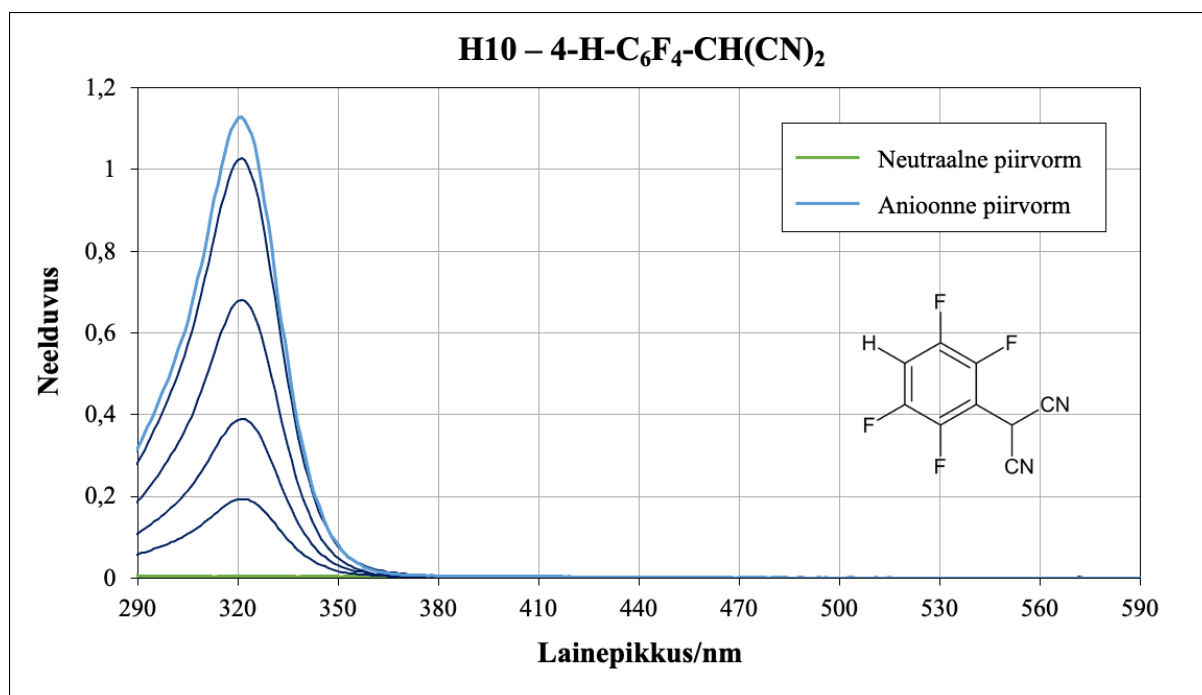
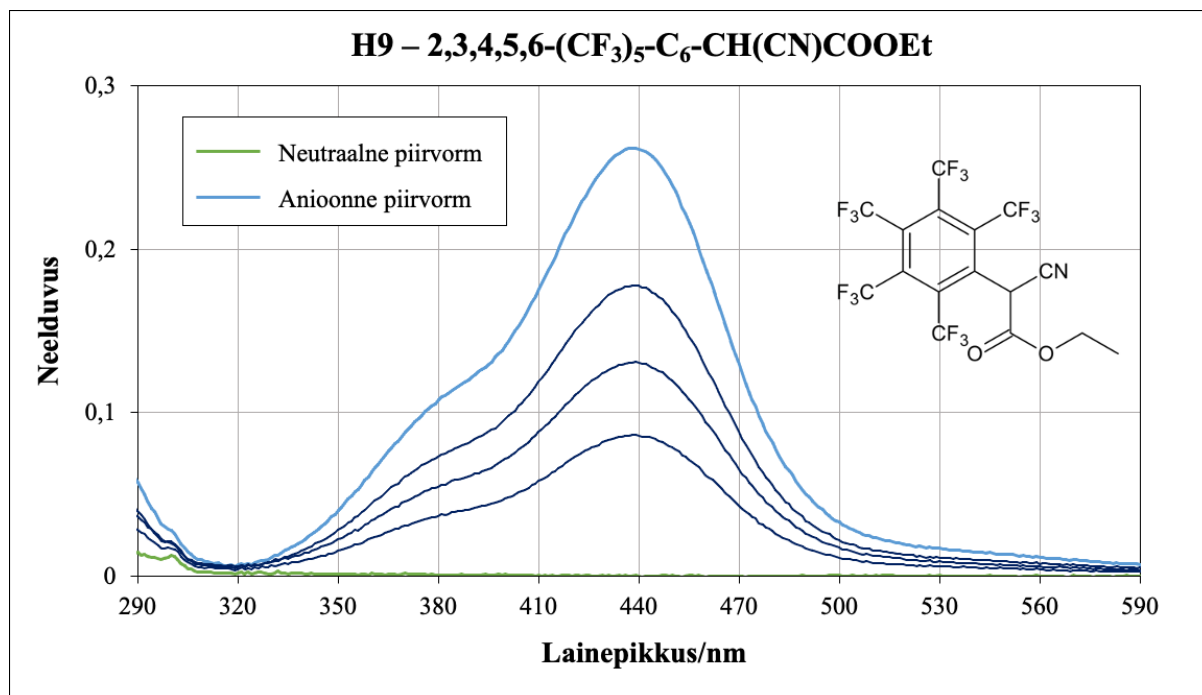
Lisa 2. Uuritud hapete UV-Vis spektrid

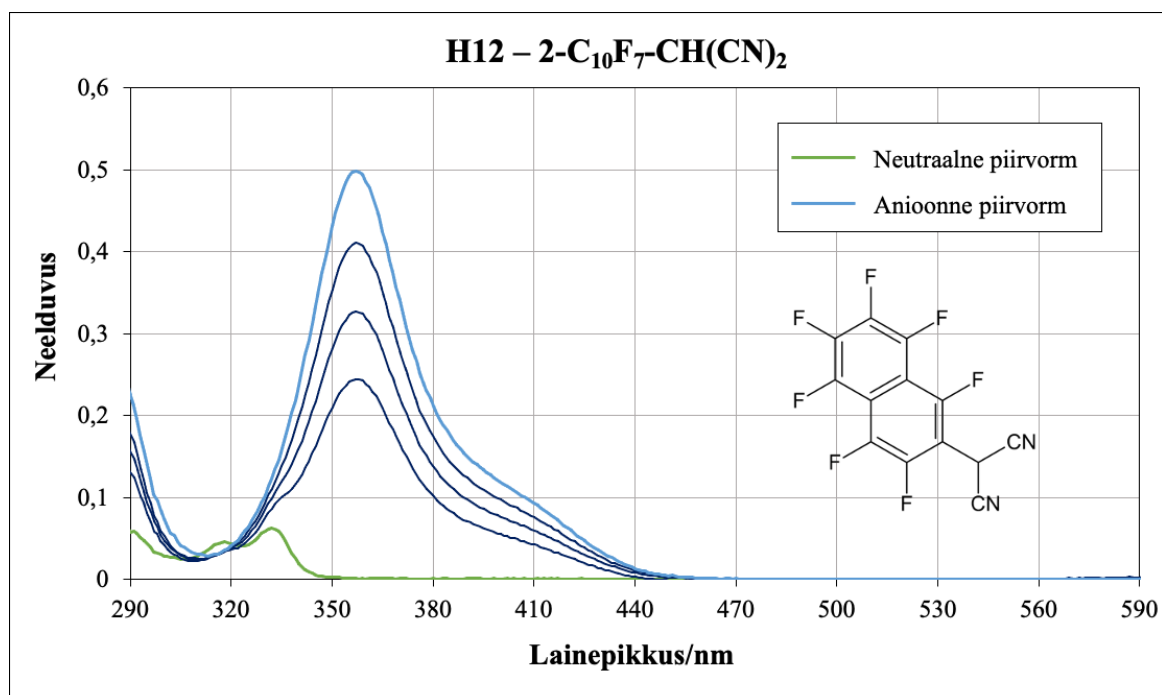
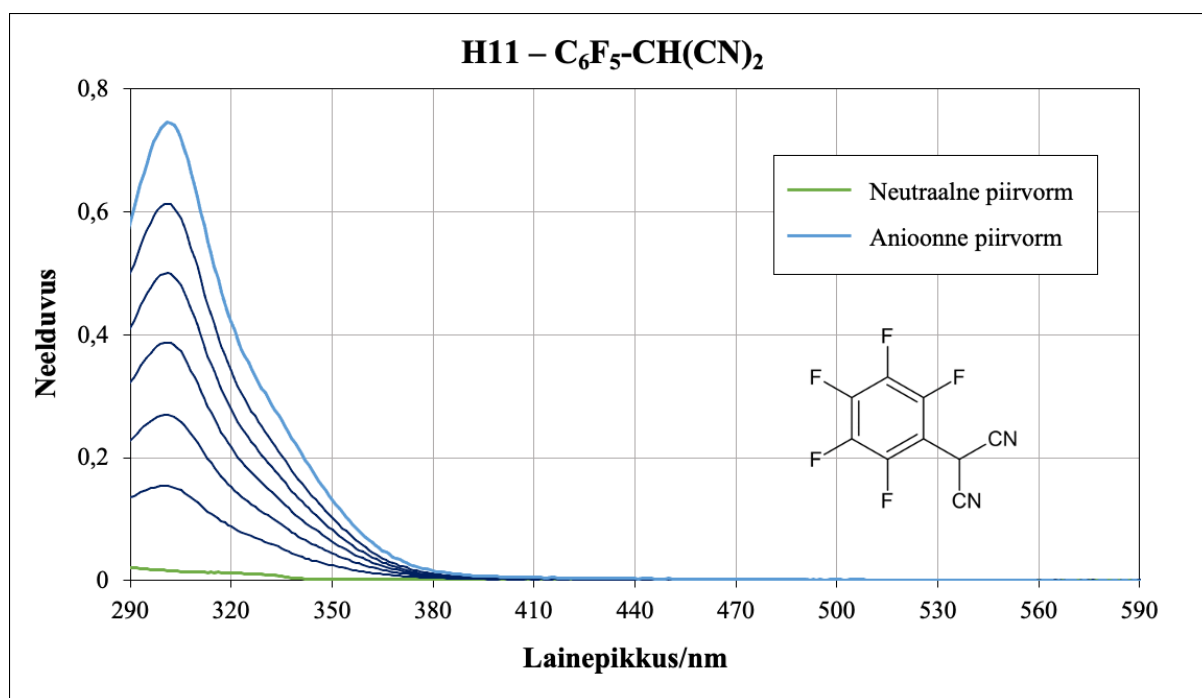


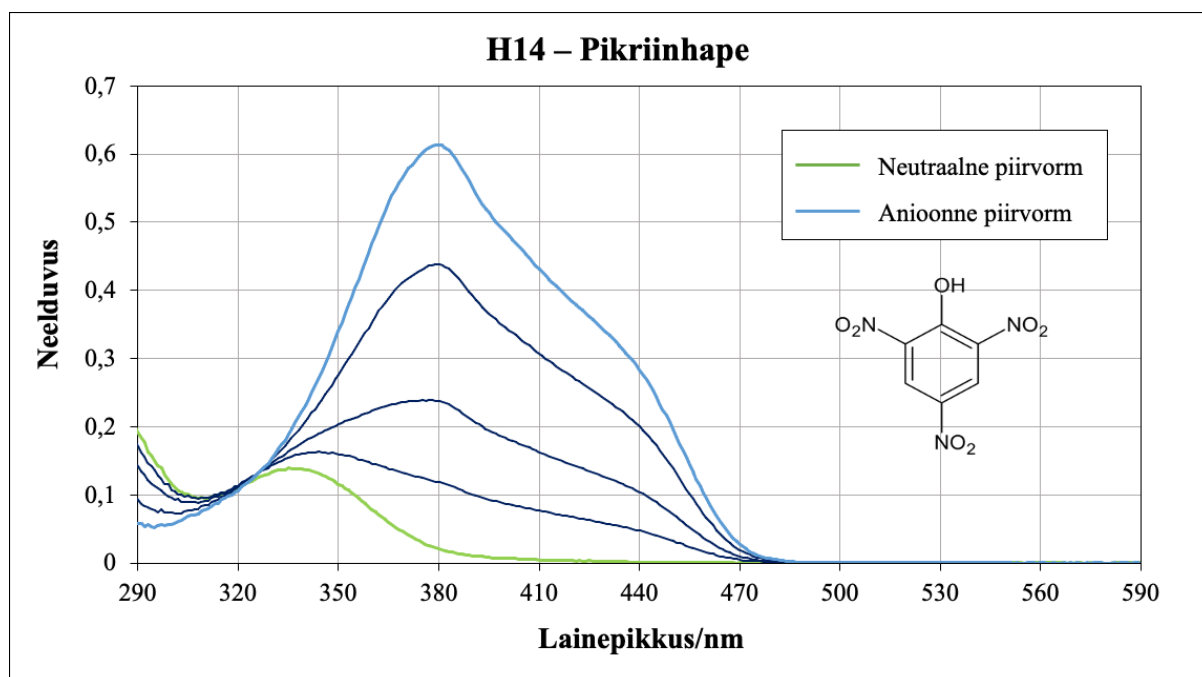
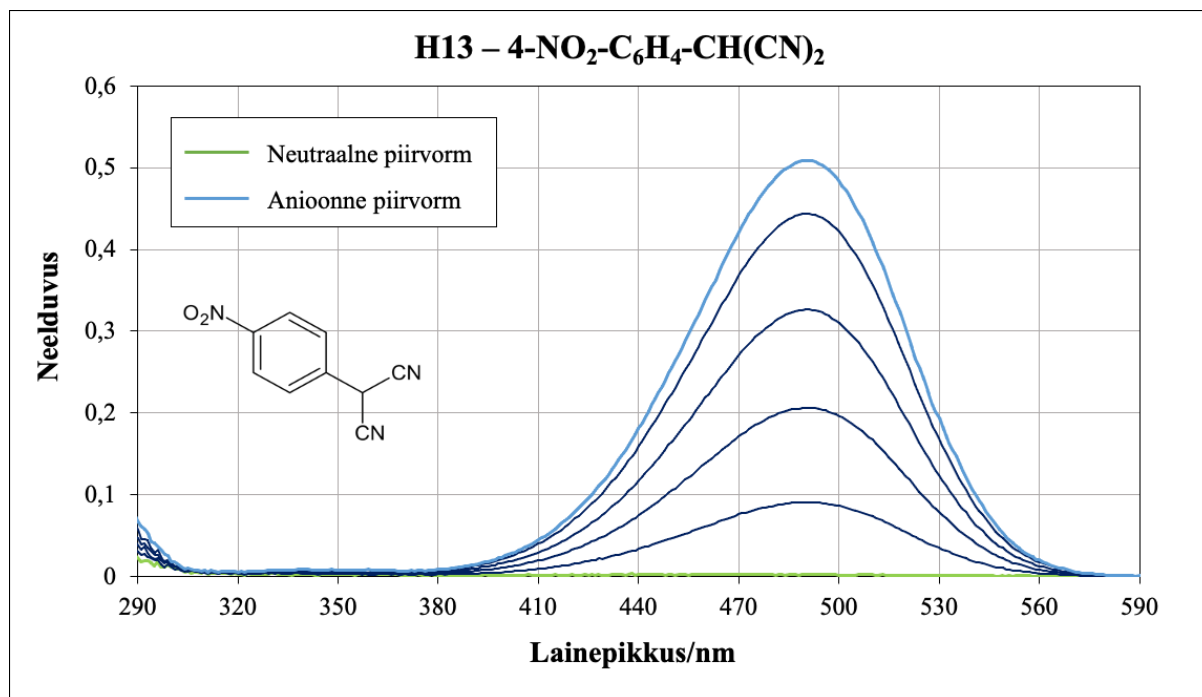


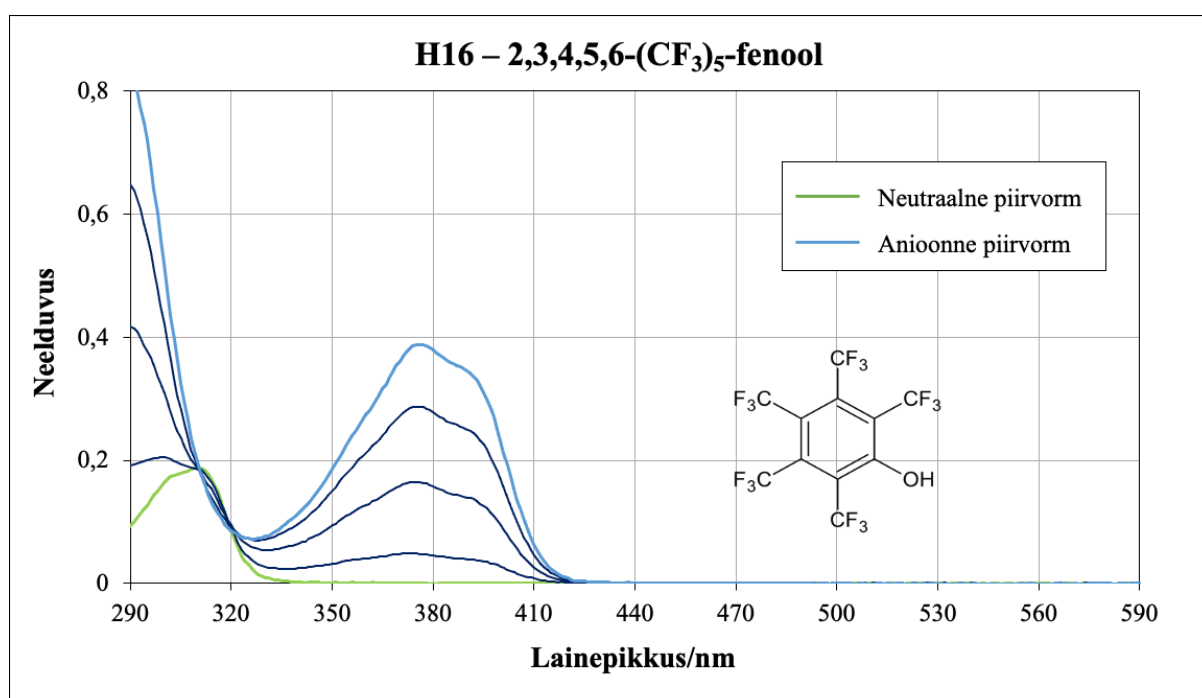
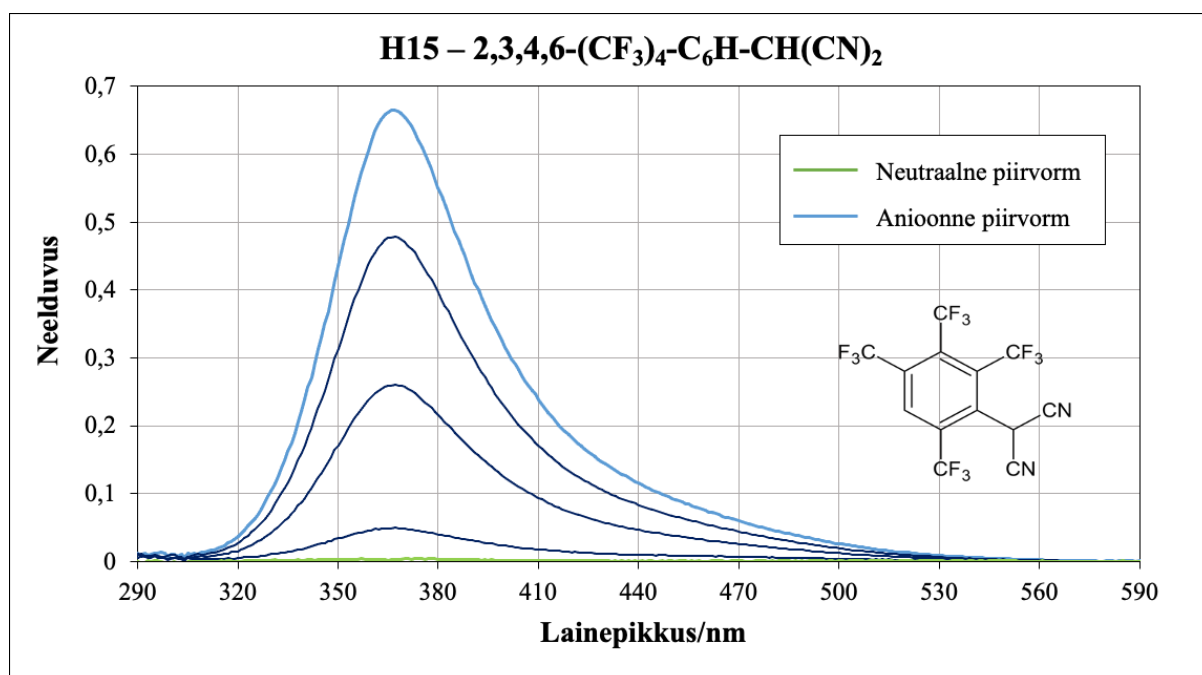


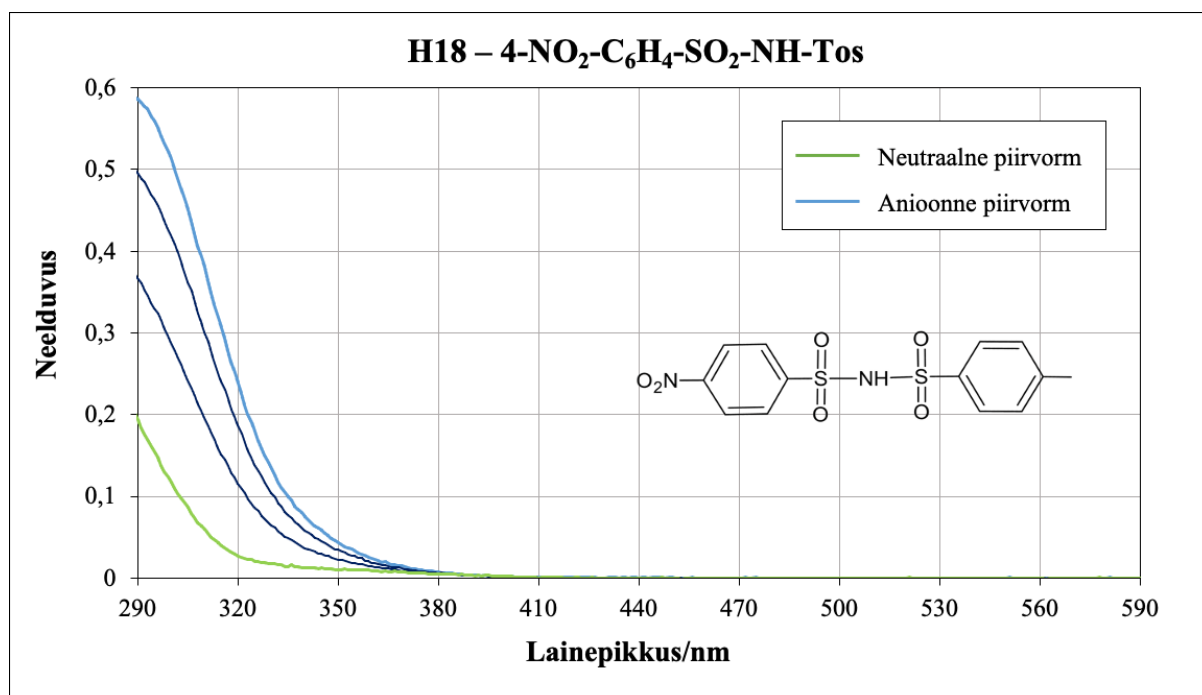
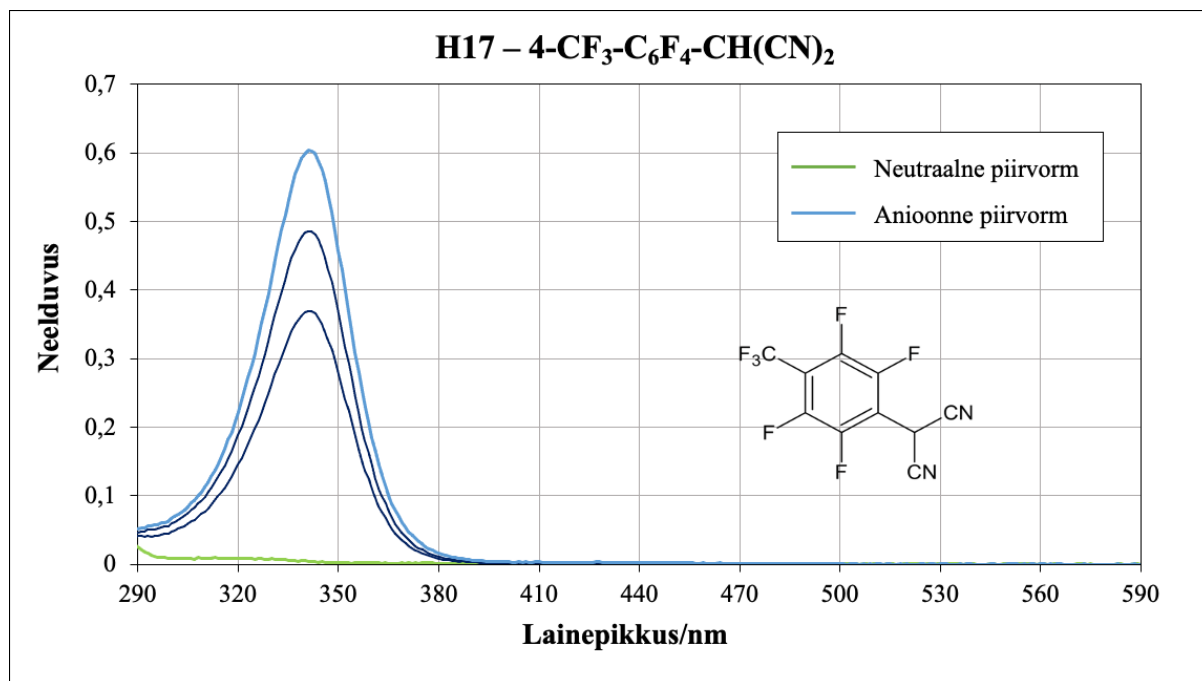


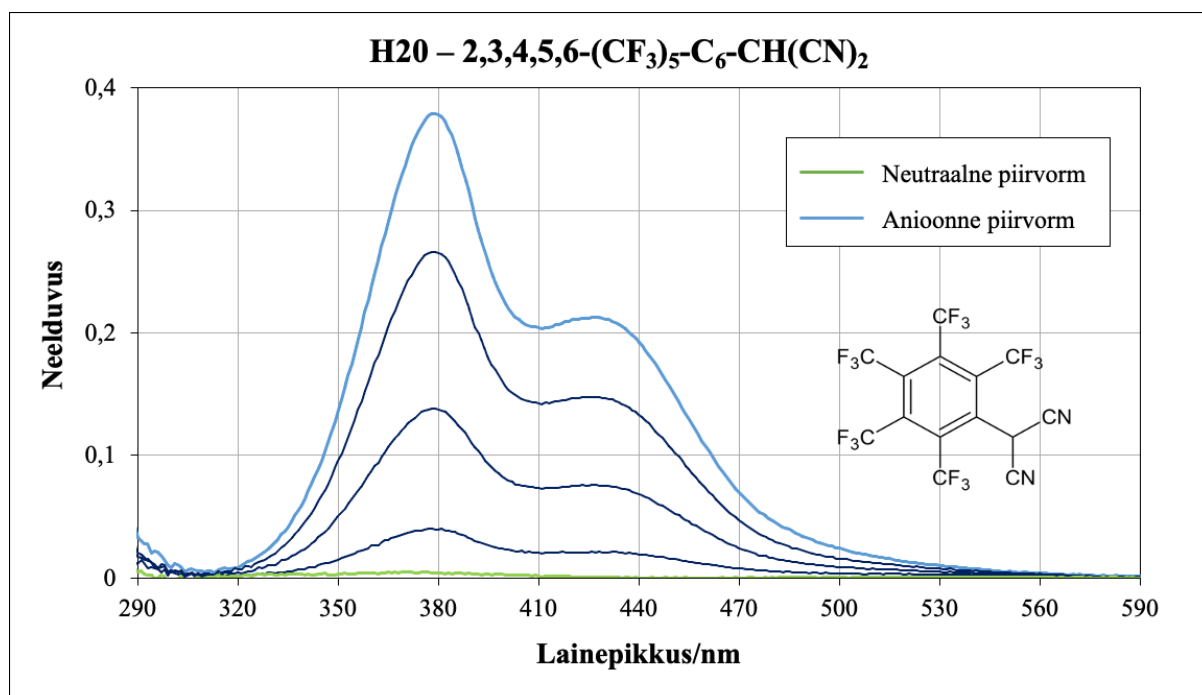
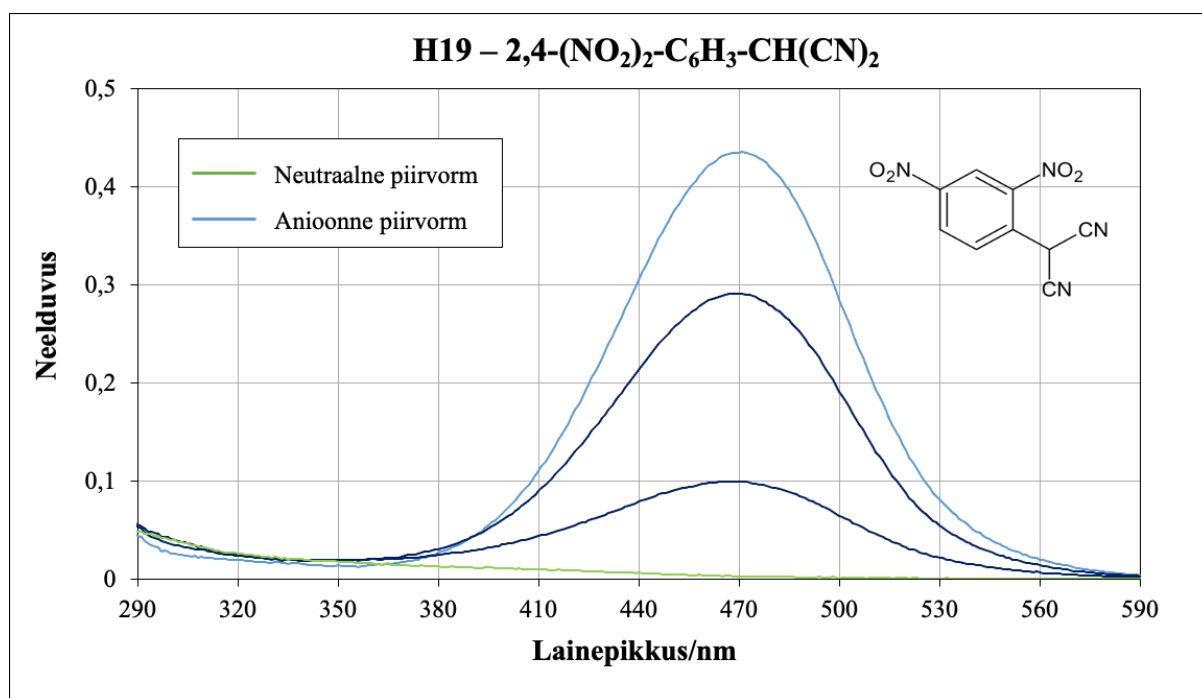


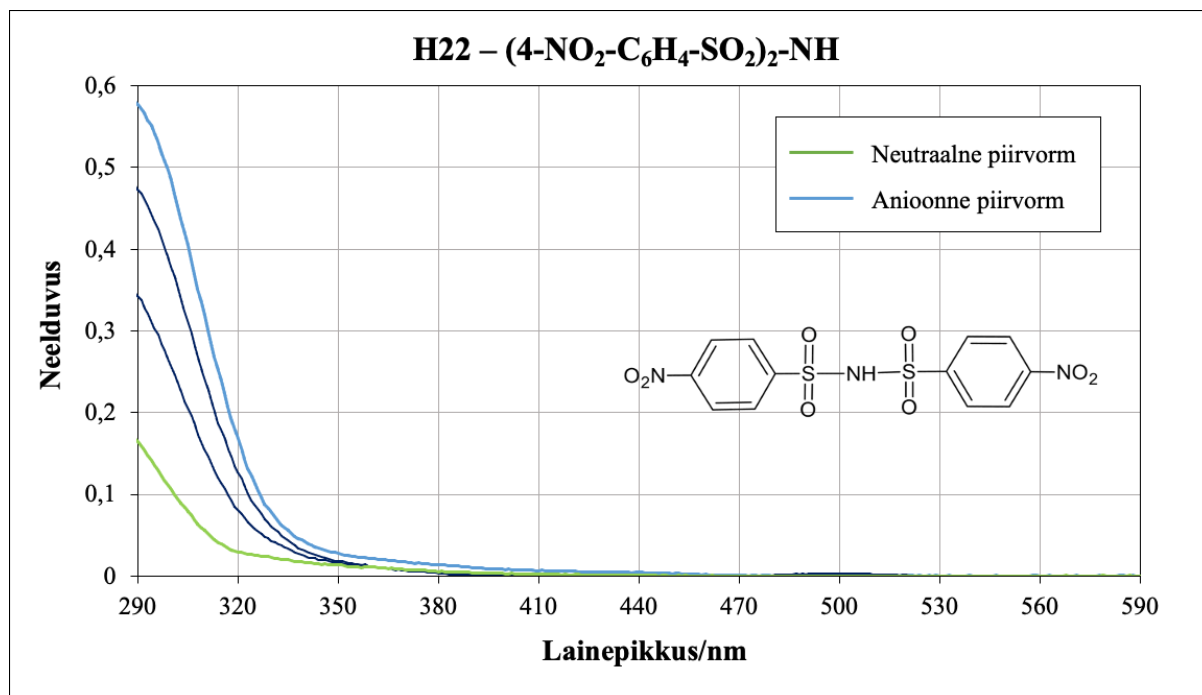
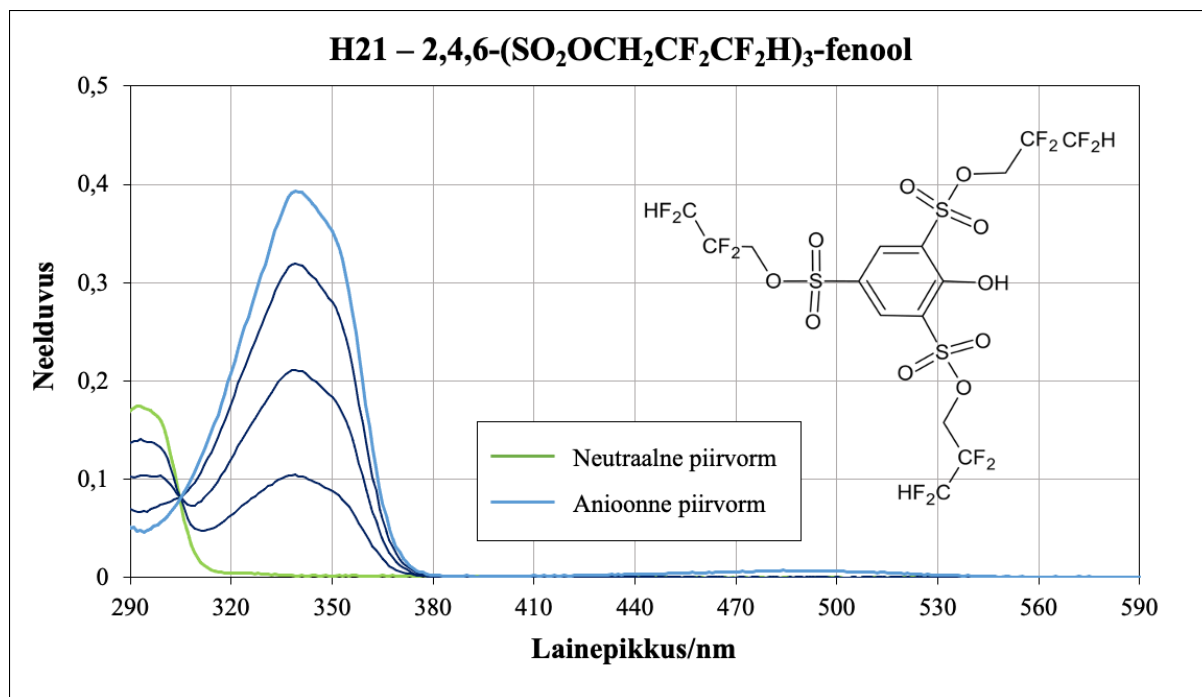


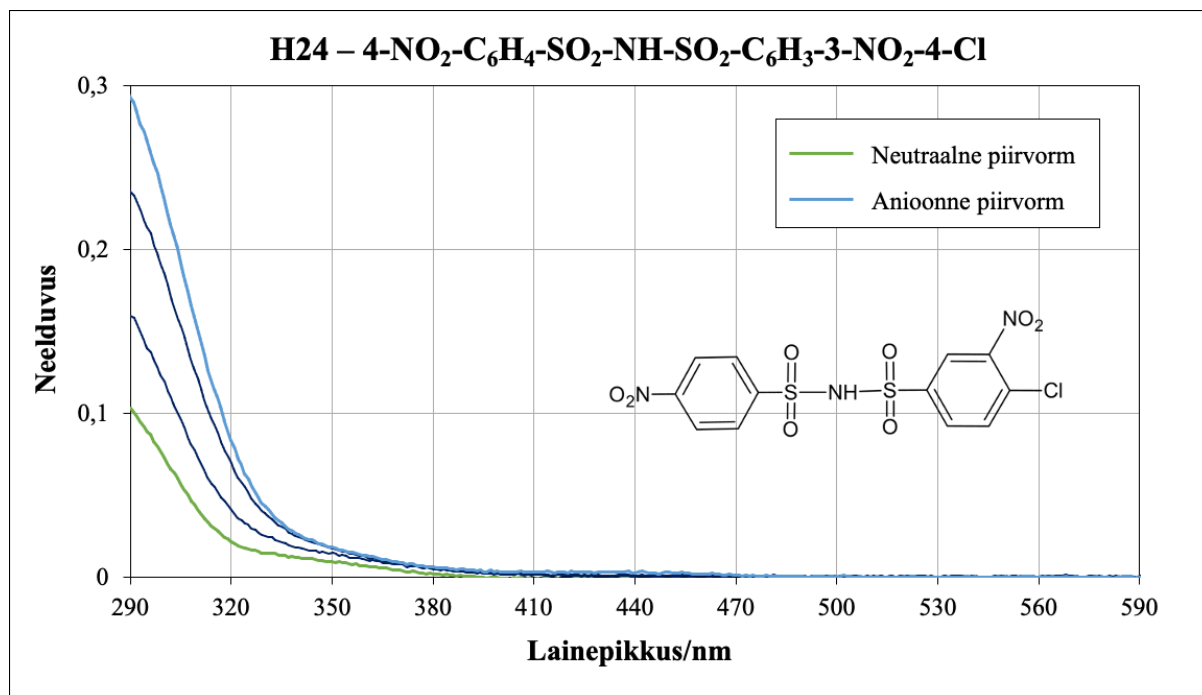
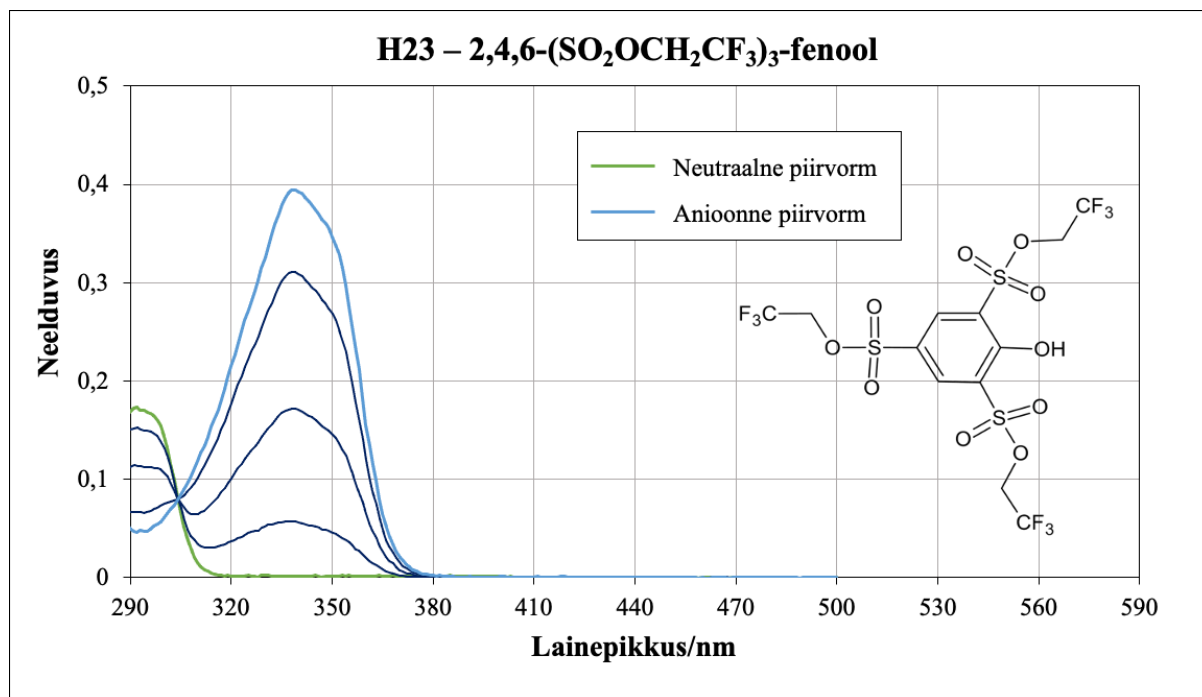


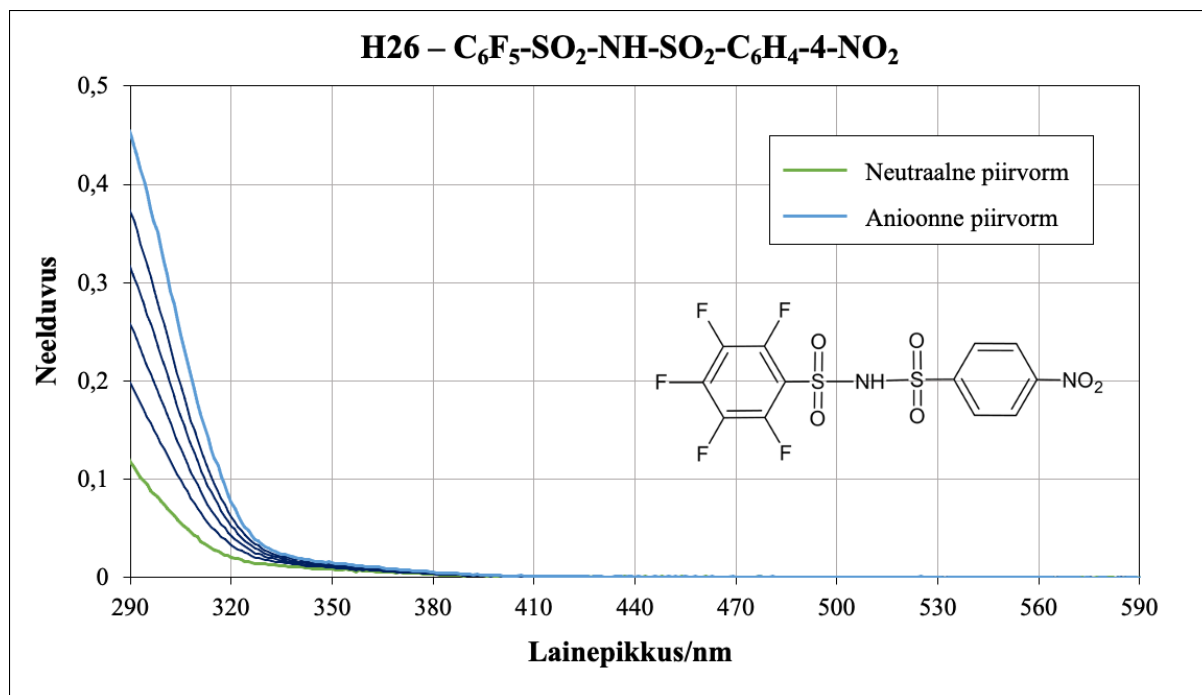
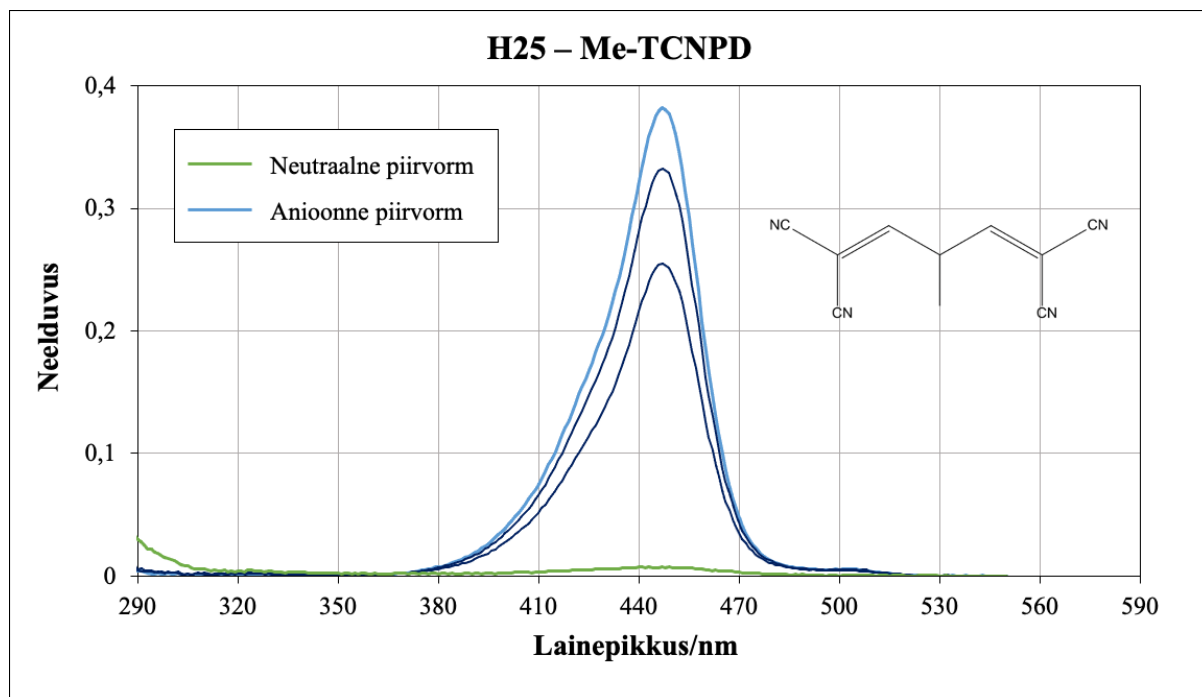


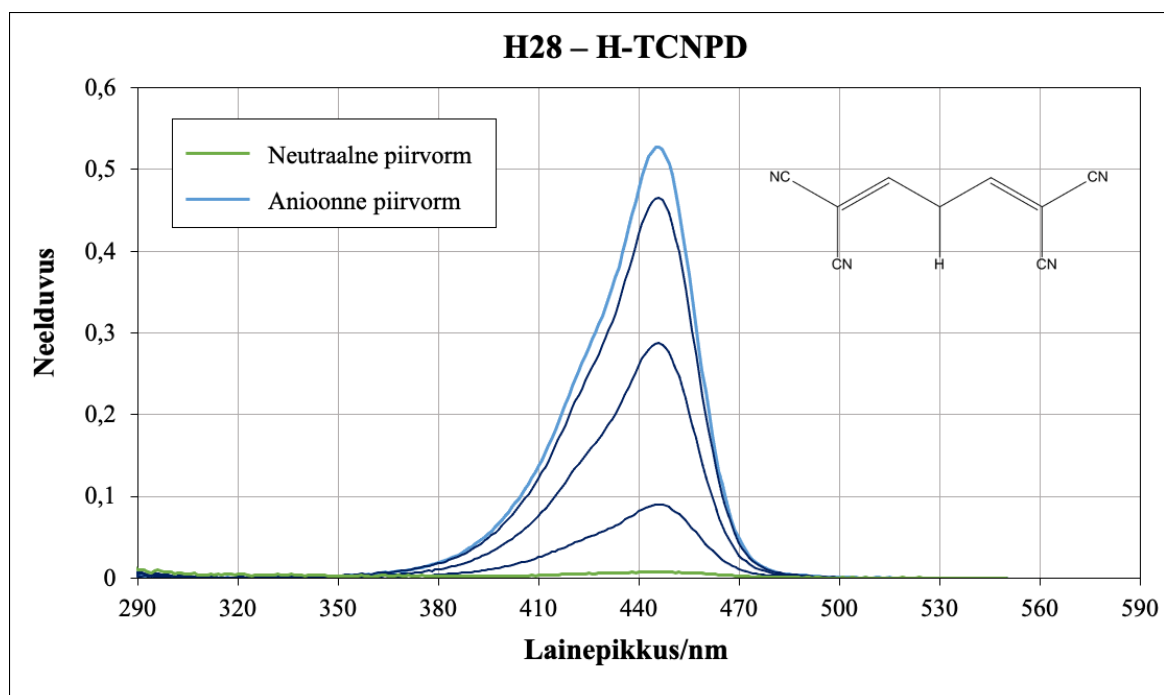
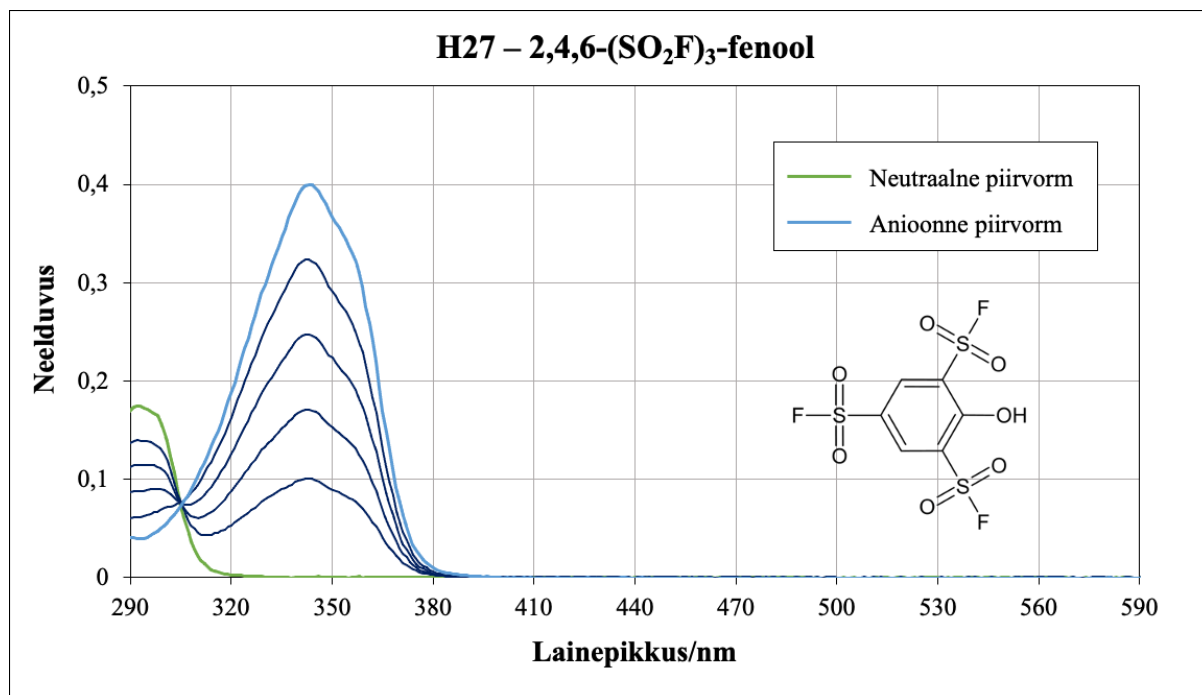


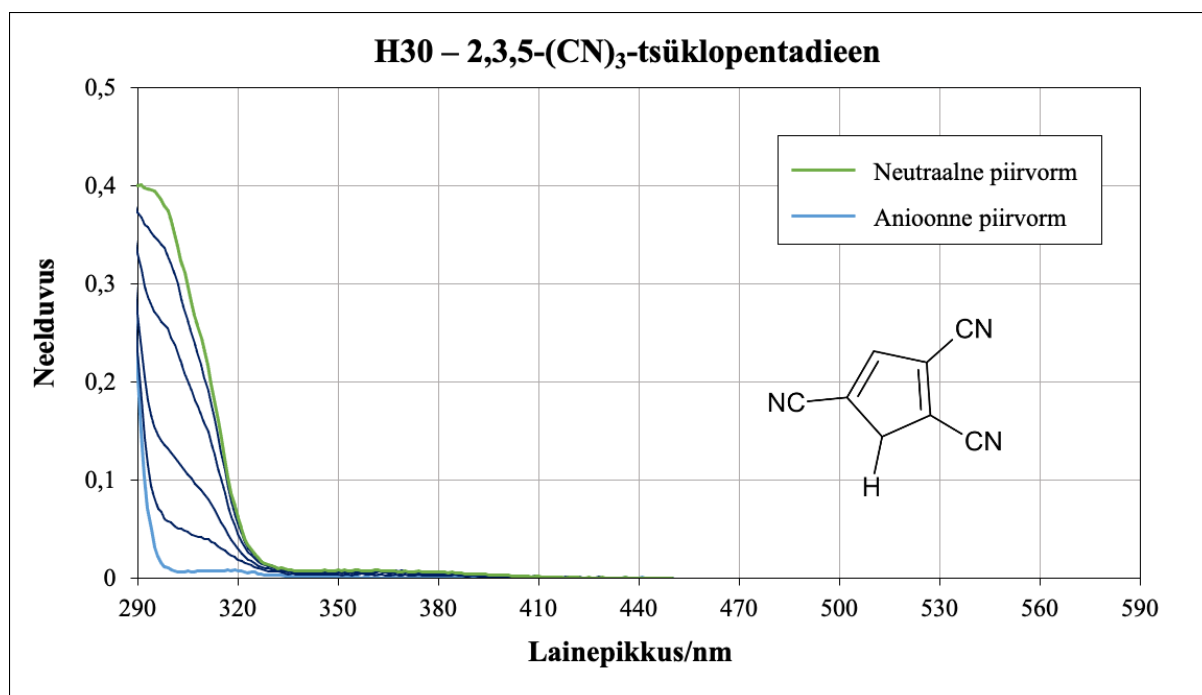
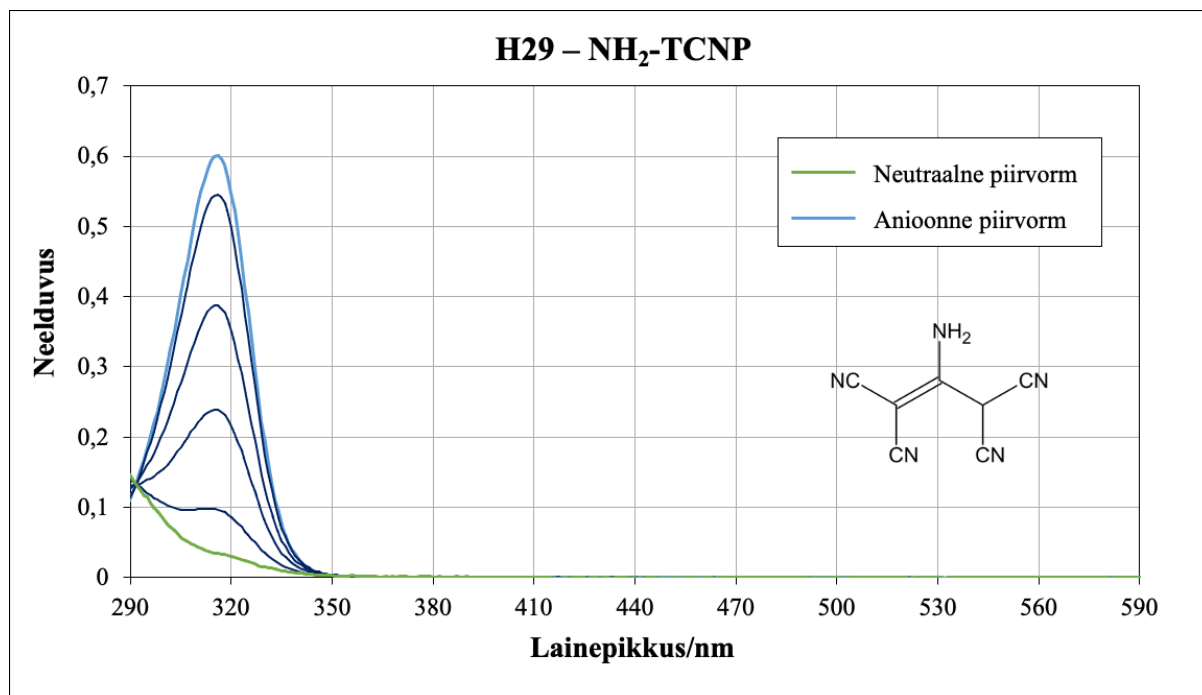


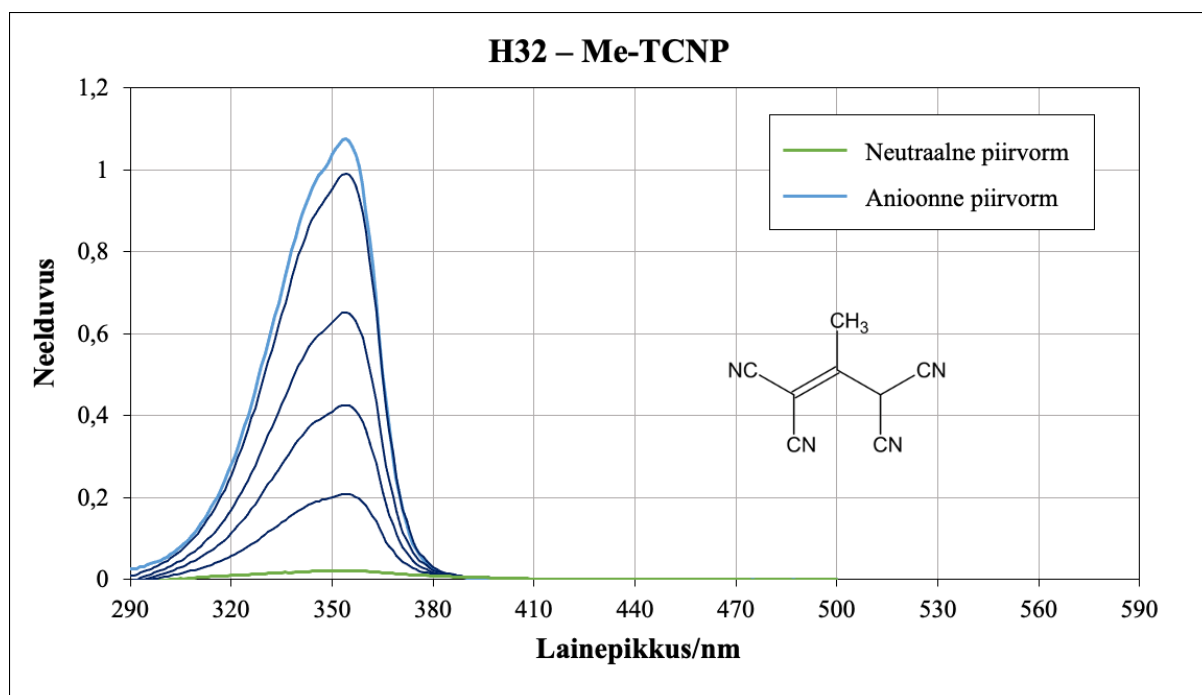
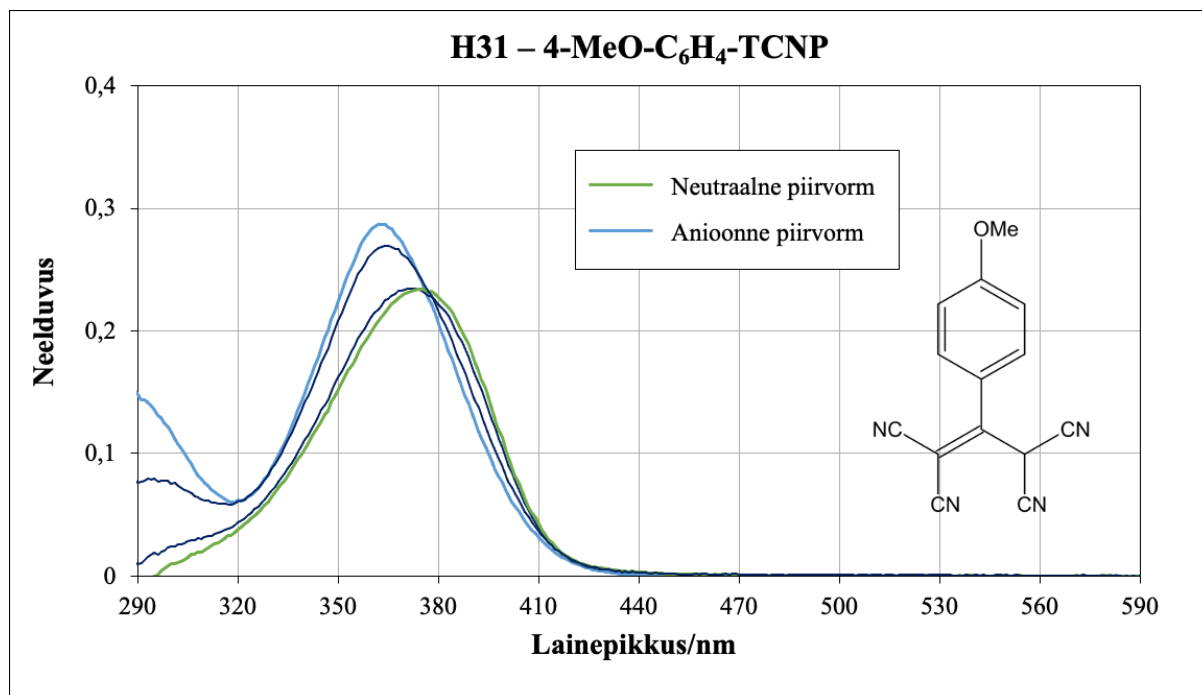


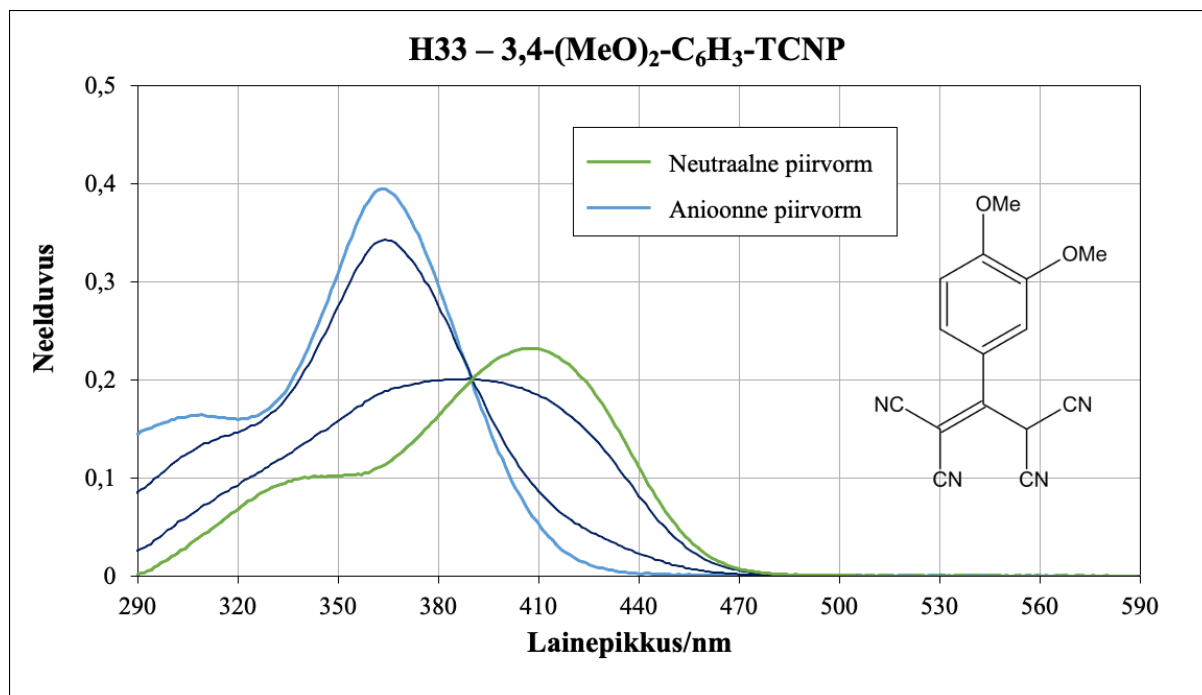












Lisa 3. Uuritud hapete ja kasutatud titrantide nimetused ning CAS-numbrid

Tabel L1. Uuritud hapete nimetused ja CAS-numbrid.

Hape	Nimetus	CAS-number
H1	2,6-dinitrofenool	573-56-8
H2	2,6-dinitro-4-fluorofenool	364-32-9
H3	(perfluorofenüül)(2,3,5,6-tetrafluoro-4-püridüül)atsetonitriil	62325-51-3
H4	4-metüül- <i>N</i> -[(4-nitrofenüül)sulfonüül]bensamiid	854631-03-1
H5	(2,3,5,6-tetrafluoro-4-püridüül)(perfluoro-2-naftüül)atsetonitriil	62325-37-5
H6	bis[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometüül)fenüül]atsetonitriil	58432-55-6
H7	[3-(trifluorometüül)fenüül]propaandinitriil	99726-60-0
H8	2-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-metüülfenüül)propaandinitriil	64934-71-0
H9	etüül- α -tsüano-2,3,4,5,6-pentakis(trifluorometüül)-benseenatsetaat	2226486-80-0
H10	2-(2,3,5,6-tetrafluorofenüül)propaandinitriil	55810-63-4
H11	2-(2,3,4,5,6-pentafluorofenüül)propaandinitriil	719-38-0
H12	2-(1,3,4,5,6,7,8-heptafluoro-2-naftüülalenüül)propaandinitriil	62325-35-3
H13	2-(4-nitrofenüül)propaandinitriil	7077-65-8
H14	2,4,6-dinitrofenool	88-89-1
H15	2-[2,3,4,6-tetrakis(trifluorometüül)fenüül]propaandinitriil	1018330-49-8
H16	2,3,4,5,6-pentakis(trifluorometüül)fenool	723294-91-5
H17	2-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometüül)fenüül]propaandinitriil	55852-24-9

H18	4-metüül- <i>N</i> -[(4-nitrofenüül)sulfonüül]benseensulfoonamiid	100724-78-5
H19	2-(2,4-dinitrofenüül)propaandinitriil	218964-83-1
H20	2-[2,3,4,5,6-pentakis(trifluorometüül)fenüül]propaandinitriil	1018330-44-3
H21	1,3,5-tris(2,2,3,3-tetrafluoropropüül)-2-hüdroksü-1,3,5-benseentrisulfonaat	1263293-54-4
H22	4-nitro- <i>N</i> -[(4-nitrofenüül)sulfonüül]benseensulfoonamiid	4009-06-7
H23	1,3,5-tris(2,2,2trifluoroetüül)-2-hüdroksü-benseentrisulfonaat	1263293-53-3
H24	4-kloro-3-nitro- <i>N</i> -[(4-nitrofenüül)sulfonüül]benseensulfoonamiid	2226486-82-2
H25	3-metüül-1,4-pentadieen-1,1,5,5-tetrakarbonitriil	120879-67-6
H26	2,3,4,5,6-pentafluoro- <i>N</i> -[(4-nitrofenüül)sulfonüül]-benseensulfoonamiid	1171188-93-4
H27	2,4,6-tris(fluorosulfonüül)fenool	882492-01-5
H28	1,4-pentadieen-1,1,5,5-tetrakarbonitriil	2306317-72-4
H29	2-amino-1-propeen-1,1,3,3-tetrakarbonitriil	98555-43-2
H30	2,4-tsüklopentadieen-2,3,5-trikarbonitriil	19924-01-7
H31	2-(4-metoksüfenüül)-1-propeen-1,1,3,3-tetrakarbonitriil	1261286-76-3
H32	2-metüül-1-propeen-1,1,3,3-tetrakarbonitriil	24943-63-3
H33	2-(3,4-dimetoksüfenüül)-1-propeen-1,1,3,3-tetrakarbonitriil	1261286-75-2

Tabel L2. Kasutatud titrantide nimetused ja CAS-numbrid.

Titant	Nimetus	CAS-number
TfOH ^a	trifluorometaansulfoonhape	1493-13-6
<i>t</i> -BuP ₁ (pyrr) ₃ ^b	<i>tert</i> -butüülimino-tris(pürrolidino)fosforaan	161118-67-8

^a happeline titrant, ^b aluseline titrant

INFOLEHT

Kooskõlaline happelisuse skaala 1,2-difluorobenseenis

Käesolevas töös loodi kooskõlaline happelisuse skaala 1,2-difluorobenseenis (DFB), kasutades UV-Vis spektromeetrilist meetodit. Määrati 33 happe suhtelised ioonpaarsed pK_a väärtused. Uuritud hapete seas on esindatud 21 CH-hapet, 7 OH-hapet ja 5 NH-hapet. DFB, atsetonitriili (MeCN) ja 1,2-dikloroetaani (DCE) happelisuse skaalade kooskõlalise parameetritest ilmnas, et CH-happed käituvad DFB keskkonnas usaldusväärsemalt ja on vähem tundlikud erinevatele kõrvalmõjudele lahuses, võrreldes OH- ja NH-hapetega. DFB ja MeCN vaheline pK_a väärtuste korrelatsioon oli hea, mõningane ebakõla esines skaala alumises osas tugevate hapete piirkonnas. DFB ja DCE vaheline pK_a väärtuste korrelatsioon oli väga hea. DFB keskkonnas koostatud happelisuse skaalas olevaid tugiväärtusi saab tulevikus kasutada teiste huvipakkuvate ainete pK_a väärtuste määramiseks selles lahustis.

Märksõnad: 1,2-difluorobenseen, pK_a , UV-Vis spektromeetria

CERCS: P300 Analüütiline keemia

Self-consistent acidity scale in 1,2-difluorobenzene

In this work, a self-consistent acidity scale in 1,2-difluorobenzene (DFB) was created using a UV-Vis spectrometric method. Relative pK_a values (corresponding to ion-pair acidities) were measured for 33 acids, among which were 21 CH-acids, 7 OH-acids and 5-NH acids. It was concluded that CH-acids behave more reliably, give more consistent results and are less affected by different side effects in DFB as compared to OH- and NH-acids. The correlation of pK_a values between DFB and MeCN was good, although some inconsistencies were observed in the lower part of the acidity scale (region of stronger acids). The correlation of pK_a values between DFB and DCE was very good. The acidity scale in DFB and the reference values within it can be used to measure pK_a values of other acids of interest.

Keywords: 1,2-difluorobenzene, pK_a , UV-Vis spectrometry

CERCS: P300 Analytical Chemistry

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Helerin Roomet,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose
"Kooskõlaline happelisuse skaala 1,2-difluorobenseenis",
mille juhendajad on Ivo Leito ja Märt Lõkov,
reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace
kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu
Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i
litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada
ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil,
alates **04.06.2026** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega
isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Helerin Roomet

Tartu, 21.05.2024