

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Gleb Maksimov

**Orgaaniliste hapete mõju uurimine reaktsioonide
kineetikale Nazarovi tsükliseerumisreaktsiooni näitel**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Keemia

Juhendajad: Ivo Leito, PhD

Märt Lõkov, PhD

Tartu 2021

Kasutatud lühendid

| | |
|-----------------------------------|--|
| $(C_3F_7SO_2)_2NH$ | bis(perfluoropropüülsulfonüül)imiid |
| $(Tos)_2NH$ | bis[(para-tolueen)sulfoon]imiid |
| $4-Cl-C_6H_4-SO_2-NH-SO_2-C_6F_5$ | <i>N</i> -[(4-klorofenüül)sulfonüül]perfluorofenüülsulfoonimiid |
| A_0 | neelduvus reaktsiooni alguses |
| A_f | neelduvus reaktsiooni lõpus |
| A_λ | valguse neelduvus lainepikkusel λ |
| C | kontsentratsioon |
| CH_3SO_3H | metaansulfoonhape |
| DCE | 1,2-dikloroetaan |
| DMF | dimetüülformamiid |
| DMSO | dimetüülsulfoksiid |
| f | resonantssagedus |
| I | valguse intensiivsus |
| k_0 | nullindat järku reaktsiooni kiiruskonstant |
| k_1 | esimest järku reaktsiooni kiiruskonstant |
| KF | Karl-Fischer |
| l | optiline teepikkus ehk lahuse kihi paksus |
| MeCN | atsetonitriil |
| mol% | moolprotsent |
| Naz1 | 1. Nazarovi reaktsiooni substraat |
| Naz2 | 2. Nazarovi reaktsiooni substraat |
| pK_a | happe dissotsiatsioonikonstandi negatiivne kümnedlogaritm $-\log(K_a)$ |

| | |
|--------------------|--|
| S_0 | piikide pindalad reaktsiooni alguses |
| S_f | piikide pindalad reaktsiooni lõpus |
| t | aeg |
| TfOH | trifluorometaansulfoonhape |
| TMR | tuumamagnetresonants |
| TosOH | para-tolueensulfoonhape |
| UV-Vis | ultravioletne-nähtav |
| ν | reaktsiooni kiirus |
| δ | keemiline nihe |
| ΔG_{Tr}^0 | prootoni ülekandevabaenergia |
| ϵ | dielektriline konstant |
| ϵ_λ | neelduvustegur lainepikkusel λ |
| λ | lainepikkus |

Sisukord

| | |
|--|----|
| Kasutatud lühendid | 2 |
| Sissejuhatus | 6 |
| 1. Kirjanduse ülevaade | 7 |
| 1.1 Reaktsiooni järk | 8 |
| 1.1.1 Komplekssed reaktsioonid ja segakineetika | 9 |
| 1.2 Nõuded mudelreaktsioonile | 9 |
| 1.3 Võimalikud mudelreaktsioonid | 10 |
| 1.4 Nazarovi tsükliseerumisreaktsioon | 11 |
| 1.5 Kasutatavad katalüsaatorid | 12 |
| 1.6 UV-Vis-spektromeetria | 13 |
| 1.7 TMR-spektromeetria | 14 |
| 1.8 Kineetiline kõver ja kiiruskonstant | 15 |
| 1.9 Aspektid, mis mõjutavad reaktsiooni kulgemist | 15 |
| 1.9.1 Solvendi mõju | 15 |
| 1.9.2 Substraadi ja katalüsaatori omaduste ja kontsentratsioonide mõju | 16 |
| 1.9.3 Vee kontsentratsiooni mõju | 17 |
| 2. Reagentide, aparatuuri ja meetodikate kirjeldus | 18 |
| 2.1 Kuivkapp | 18 |
| 2.2 Kasutatavad kemikaalid | 19 |
| 2.2.1 Nazarovi reaktsiooni esimene ja teine substraat ehk Naz1 ja Naz2 | 19 |
| 2.2.2 Solvendi valik | 20 |
| 2.2.3 Kasutatavate katalüsaatorite päritolu | 21 |
| 2.3 Reaktsioonisegu valmistamine | 21 |
| 2.4 Kasutatavad mõõteseadmed ja nendega seonduvate meetodikate kirjeldus | 22 |
| 2.4.1 UV-Vis spektromeetrial põhinev meetodika | 22 |
| 2.4.2 TMR spektromeetrial põhinev meetodika | 24 |
| 2.4.3 KF titraator ning vee sisalduse määramise meetodika | 26 |
| 3. Tulemused ja arutelu | 27 |
| 3.1 Spektrid ja kineetilised kõverad | 27 |
| 3.2 Substraadi ja solvendi varieerimine | 28 |
| 3.3 Katalüsaatorite varieerimine | 30 |
| 3.4 Vee kontsentratsiooni varieerimine | 31 |
| 3.4.1 TMR katsed | 31 |
| 3.4.2 UV-Vis katsed | 33 |
| 3.4.3 Järeldused vee mõju kohta Nazarovi reaktsioonile | 34 |
| 3.5 Nazarovi tsükliseerumisreaktsiooni sobivus mudelreaktsiooniks | 35 |

| | |
|--|----|
| 3.5.1 Päevadevaheline korratavus | 35 |
| 3.5.2 Reaktsiooni kiiruse sõltuvus katalüsaatori moolprotsendist | 36 |
| 4. Kokkuvõte ja töö edasiarendamise võimalused..... | 38 |
| 5. Summary and possible next steps..... | 39 |
| Kirjanduse loetelu | 40 |
| Lisad | 43 |
| Lisa 1. Kasutatud happed ja nende struktuurvalemid | 43 |
| Lisa 2. Tüüpilised Naz1 ja Naz2 UV-Vis spektrid | 44 |
| Lisa 3. Tüüpiline Naz1 TMR spekter | 45 |
| Lisa 4. Nazarovi reaktsiooni toimumise mehhanismi skeem | 45 |
| Lisa 5. Täiendavad kineetiliste kõverate näited..... | 46 |
| Lisa 6. Peatükkides 3.4.1 ja 3.4.2 kirjeldatud mõõtmiste täpsed andmed | 49 |
| INFOLEHT | 50 |

Sissejuhatus

Reaktsioonide katalüüs on oluline keemia mitmes harus, nii akadeemilises teaduses kui ka tööstuses.¹ Alandades reaktsiooni aktivatsioonienergiat, kiirendavad katalüsaatorid reaktsiooni toimumist sageli mitu korda.²

Odavate ja efektiivsete katalüsaatorite leidmine ja ka nende mitmekesisus on tänapäeval eriti aktuaalne orgaanilise katalüüsi jaoks. Üheks oluliseks arengusuunaks on happekatalüütilised reaktsioonid, mille korral katalüsaatoriteks on orgaanilised Brønsted'i happed.³

Hapete katalüütilist võimet saab määrata erinevate happekatalüütiliste reaktsioonide abil. Käesoleva töö eesmärk on leida sobiv mudelreaktsioon Brønsted'i hapete kui katalüsaatorite katalüüsivõime kvantitatiivseks uurimiseks ja omavaheliseks võrdlemiseks. Üks võimalik reaktsioon on Nazarovi tsükliseerumise reaktsioon.⁴ Töö hüpotees on, et Nazarovi tsükliseerumisreaktsioon sobib mudelreaktsiooniks. Selle hüpoteesi kontrollimiseks püstitati rida nõudeid, millele reaktsioon peab vastama, ja seejärel uuriti reaktsiooni erinevates tingimustes ning selgitati vastavus nendele nõuetele.

1. Kirjanduse ülevaade

Käesolev bakalaureusetöö keskendub eelkõige reaktsiooni kineetika uurimistele, sest põhiliseks uurimisobjektiks on Brønsted'i happed kui katalüsaatorid. Katalüsaator on aine, mis võtab reaktsioonist osa, tõstes seejuures reaktsiooni kiirust, aga mis ise reaktsiooni käigus ei kulu.² Katalüsaatori definitsioonile vaatamata, siiski ta kasutatakse reaktsioonide käigus kas osaliselt või täielikult ära, sest katalüsaatori kätte saamine reaktsiooni segust on sageli kas ebapraktiline või isegi võimatu, eriti homogeense katalüüsi puhul. Seetõttu pakuvad nii käesolevas töös kui ka laiemas perspektiivis huvi sellised katalüsaatorid, mida kulub reaktsiooni katalüüsimiseks vähe. Täpsemalt aspektidest, mis mõjutavad reaktsiooni kulgemist, sh ka katalüsaatori ja substraadi kontsentratsioonidest, räägitakse peatükis 1.9.

Happelise katalüüsi puhul on tähelepanuväärne, et tegemist saab olla kas üldise või spetsiifilise happelise katalüüsiga. Üldine happeline katalüüs tähendab, et katalüsaatorina toimib katalüsaatoriks valitud aine ise, mitte protoneeritud solvendi molekul.² Juhul kui on soovitud tagada stereoselektiivsust, on tähtis, et prootoni ülekande toimuks vahetult happe molekulist substraadi molekulile. Kui aga katalüsaatori rolli täidab protoneeritud solvendi molekul ehk on tegemist spetsiifilise happelise katalüüsiga, siis selektiivsus võib olla märksa piiratum.⁵ Selle töö seisukohast on katalüüsi mehhanism oluline, kui see mõjutab reaktsiooni kineetikat.

Rääkides reaktsioonide kineetikast on oluline mainida ka reaktsiooni järku. Nullindat järku reaktsiooni kiirus on konstantne ja ei sõltu substraatide kontsentratsioonidest.² Esimest järku reaktsiooni kiirus muutub lineaarselt ning ta sõltub ainult ühest substraadi tasakaalulisest kontsentratsioonist.² Reaktsiooni järk on selles töös oluline, kuna reaktsioonide kiirused ja nende kiiruskonstandid, juhul kui reaktsioonide järgud ei ole samad, ei ole praktiliselt võrreldavad.²

1.1 Reaktsiooni järk

Kemilistes reaktsioonides väljendatakse reaktsiooni kiirust kui lähteainete kontsentratsiooni muutumise kiirust ajas.² Kiirust väljendatakse ka kiiruse võrrandi abil, mis võtab kahe lähteaine puhul järgmise kuju:

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (1)$$

Käesolevas võrrandis on [A] ja [B] ainete A ja B tasakaalulised kontsentratsioonid, a ja b on konstantsed astendajad, mis kuuluvad reaalarvude hulka ning k on kiiruskonstant. Sellisel juhul on reaktsiooni üldine järk n väljendatav konstantsete astendajate summana ning samamoodi kuulub reaalarvude hulka.⁶ Reaktsioon on nullindat järku kui $n = 0$ ja esimest järku kui $n = 1$. Enamasti on a ja b väärtusega 1

Nullindat järku reaktsioon tähendab, et reaktsiooni kiirus on määratud ainult reaktsiooni kiiruskonstandiga ning ei sõltu ainete kontsentratsioonidest. Aine kontsentratsioon C on lineaarne ajast t sõltuv funktsioon:

$$C(t) = -k_0t + C_0 \quad (2)$$

kus C_0 on aine kontsentratsioon reaktsiooni alguses ning k_0 on nullindat järku reaktsiooni kiiruskonstant.⁷

Esimest järku reaktsioon tähendab, et reaktsiooni kiirus on lineaarses sõltuvuses ühe aine kontsentratsioonist. Aine kontsentratsioon C on eksponentsiaalne ajast t sõltuv funktsioon, seega aine kontsentratsiooni logaritm on lineaarne ajast t sõltuv funktsioon:

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-k_1t} \quad (3)$$

$$\ln C(t) = -k_1t + \ln C_0 \quad (4)$$

kus k_1 on esimest järku reaktsiooni kiiruskonstant.⁷

On olemas ka pseudo-esimest järku reaktsioonid. Need kujutavad endast teist järku reaktsioone, kus ühte lähteainet võetakse sedavõrd liias, et tema kontsentratsiooni suhteline muutus ajas on väga väike. Seega saab selle lähteaine kontsentratsiooni lugeda konstantseks ning võtta kiiruskonstandi k koosseisus arvesse.⁷ Kui selle lähteaine konstantne asendaja võrrandis (1) on võrdne ühega, siis reaktsiooni näiv üldine järk n väheneb ühe võrra ning reaktsioon kulgeb nagu esimest järku reaktsioon. Seega ka võrrandid (3) ja (4) on rakendatavad.

Paljudes reaktsioonides on kasutusel ka katalüsaatorid, mida võiks lugeda lähteaineteks ja seega peaks nendega võrrandis (1) arvestama. Siiski, katalüsaatori definitsiooni kohaselt katalüsaatori ainehulk suletud süsteemis reaktsiooni käigus ei muutu.⁶ Seega tema kontsentratsioon on konstantne suurus, mida võetakse kiiruskonstandi k koosseisus arvesse.⁷

Mida kõrgem on katalüsaatori kontsentratsioon, seda suurem on kiiruskonstandi k väärtus ja seega seda kiirem on reaktsioon.

1.1.1 Kompleksed reaktsioonid ja segakineetika

Valdaval enamusel juhtudest võtab reaktsiooni üldine järk n täisarvulise väärtuse. Juhul kui on tegemist ühe reaktsiooniga, on n määramine kiirelt teostatav. Selleks on olemas mitu eksperimentaalset meetodit, nagu integreerimise meetod, poolestusaja meetod jne. Reaktsiooni järgu määramist siiski võivad raskendada mõned aspektid. Reaktsioonid, milles on need aspektid väljendunud, nimetatakse kompleksseteks reaktsioonideks.⁸

Komplekssete reaktsioonide alla kuuluvad reaktsioonid on esitatud järgnevas loetelus.

- Pöörduvad reaktsioonid osutuvad tähelepanuväärseteks, kui saadus(t)e lagunemise kiirus on võrreldav nende tekkimise kiirusega. Sellisel juhul tuleb võtta arvesse lagunemisreaktsiooni kiiruskonstandi.⁸
- Paralleelsed reaktsioonid tähendavad, et ühest lähteainest on võimalik saada mitu saadust. Sellisel juhul tuleb võtta arvesse mõlema reaktsiooni kiiruskonstandi.⁸
- Jadareaktsioonides osutub saadus uue reaktsiooni lähteaineks. Selliseid saaduseid nimetatakse vaheühenditeks. Jadareaktsioonides tuleb arvesse võtta vaheühendi tekkereaktsiooni kiiruskonstandi kui ka lagunemisreaktsioonide kiiruskonstante.⁸
- Kettreaktsioonid koosnevad mitmest korduvast staadiumist ning on sageli seotud vaba radikaalide tekkega. Nende uurimine on kõigest komplekssetest reaktsioonidest kõige aeganõudvam.⁸

Komplekssete reaktsioonidega on lihtne arvestada, kui reaktsiooni mehhanism on täpselt teada. Siiski uurides teadmata keemilist reaktsiooni ülaltoodud aspekte arvesse võtmata on oht saada enda teadmata tegelikkusele mittevastavad tulemused.

1.2 Nõuded mudelreaktsioonile

Selleks, et mudelreaktsioon sobiks happelise katalüüsi uurimiseks, peaks see vastama reale nõuetele:

- Reaktsioon peab kulgema ühtlikult ning kõrvalreaktsioonideta, andes alati sama(d) saaduse(d). See on oluline reprodutseeritavuse saavutamiseks ning selleks, et oleks võimalik korrektselt reaktsiooni kiirust mõõta.

- Saaduste hulgas ei tohi olla ei vett ega aluseid, mis mõjutavad katalüüsivat hapet. Vastasel juhul väheneb tegelik happelise katalüsaatori hulk reaktsiooni käigus, kuna ta reageerib järk-järgult tekkiva alusega.⁹
- Reaktsiooni toimumise mehhanism peab jääma samaks kui substraatide reaktsioonivõime ja/või katalüsaatori katalüüsivõime peaksid muutuma, et oleks võimalik võrrelda katalüsaatori katalüüsivõimet erinevates tingimustes. Sel põhjusel ei sobi nt märgatava steerilise efektiga reaktsioonid.
- Reaktsioon võiks olla kas esimest või pseudoesimest järku. Kõrgema järgu puhul muutub andmete analüüs märkimisväärselt keerulisemaks.
- Reaktsioon peaks kulgema homogeenses keskkonnas. Selle jaoks substraadid ja saadused peavad olema kasutatavas solvendis lahustatavad.
- Temperatuur, mille juures reaktsioon piisava kiirusega toimub, peaks olema toatemperatuuri lähedane ning lähteained piisavalt stabiilsed. See on oluline, kuna selles töös kasutatavad mõõtmismetoodikad võimaldavad termostateerimist vaid toatemperatuuri lähedasel temperatuuril. Termostateerimine on omakorda oluline, kuna temperatuur mõjutab oluliselt reaktsiooni kiirust.²
- Uurimise käigus on tarvis saada piisavalt täpseid andmeid nii reaktsiooni substraatide kui ka produktide kontsentratsioonide muutuste kohta ajas. Seega peab olema võimalik substraatide või produktide sisaldust reaktsioonikeskkonnas monitoorida. Reaktsiooni monitoorimiseks on võimalik kasutada UV-Vis (ultravioletne-nähtav) spektromeetriat või TMR (tuumamagnetresonants-) spektromeetriat, millest on täpsemalt kirjutatud peatükis 2.4.

1.3 Võimalikud mudelreaktsioonid

Tabel, milles on kirjas võimalikud mudelreaktsioonid, nende eelised ja puudujäägid, on toodud all.

Tabel 1. Võimalikud mudelreaktsioonid.

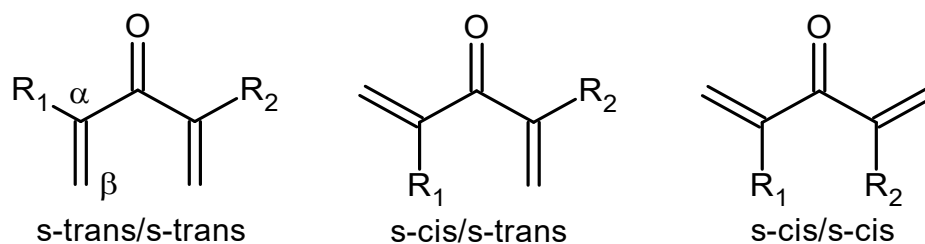
| Reaktsioon | Eelised | Puudused |
|---|---|--|
| Fries'i ümberasetumisreaktsioon ¹⁰ | Lähteained on kättesaadavad ning suhteliselt odavad, reaktsioon on UV-Vis spektromeetria ja TMR abil monitooritav ning tööstuslikult tähtis, tekib ainult üks saadus. | Enamik lähteaineid nõuab karme tingimusi, eeskätt kõrget temperatuuri (80-100 °C). ¹⁰ |
| Intramolekulaarne Friedel-Crafts'i atsüülimine ¹¹ | Reaktsioon on UV-Vis ja TMR spektromeetria abil monitooritav, reaktsioon on läbi viidav toatemperatuuril | Teised happed või vesi eralduvad saadustena, mis omakorda mõjutavad reaktsiooni ¹¹ |
| γ -hüdrosüestrite tsükliceerumisreaktsioon ¹² | Reaktsiooni on rohkesti uuritud ning asendajate mõju reaktsioonivõimele on teada, reaktsioon on TMR spektromeetria abil monitooritav, lähteained on kättesaadavad | Reaktsiooni monitoorimine UV-Vis spektromeetria abil on raskendatud, produktide seas on alkohol. ¹² |
| Nazarovi tsükliceerumisreaktsioon ^{4,13} | Reaktsioon on UV-Vis ja TMR spektromeetria abil monitooritav, reaktsioon on läbi viidav toatemperatuuril, ainult üks lähteaine ja üks saadus. | Lähteained ei ole kommertsiaalselt kättesaadavad |

Käesolev nimekiri ei ole täielik, aga teistel võimalikel mudelreaktsioonidel on veel rohkem puudusi, millest vee tekkimine reaktsiooni käigus on üks levinumaid.¹⁴ Reaktsiooni, mis sai käesolevas töös analüüsiks välja valitud, on kirjeldatud järgmises peatükis.

1.4 Nazarovi tsükliceerumisreaktsioon

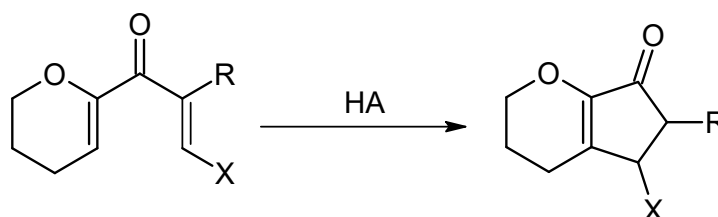
Nazarovi tsükliceerumine on piisavalt lihtne reaktsioon ühe substraadiga, milleks on (asendatud) divinüülketoon ja ühe produktiga, milleks on (asendatud) tsüklopentenoon.⁴ Isevooluliselt on reaktsioon väga aeglane ning vajab happelist katalüüsi, mis aitab alandada reaktsiooni aktivatsioonibarjääri. Enamasti on selleks kasutatud Lewis'e happeid, aga on kasutatud ka Brønsted'i happeid.⁴ Reaktsioonivõimet ja selle kaudu ka reaktsiooni kiirust mõjutavad α - ja β -asendajad (vt Joonis 1) ning katalüsaatori valik. α - ja β -asendajad saavad

olla nii elektron donoorsed kui ka elektronaktseptoorsed ja mõjutavad reaktsiooni nii elektroonsete efektide kui ka steerilise efekti kaudu.⁴ Näiteks võib tuua α -alkoksü asendaja, mis on elektrodoonome ning tõstab substraatide reaktsioonivõimet.^{4,15}



Joonis 1. Divinüülketooni konformeerid ja asendajate asukohad

Nazarovi tsükliseerumisreaktsioon vastab peatükis 1.2 mainitud nõuetele. Ainus puudujääk on see, et vajalikud substraadid ei ole kommertsiaalselt kättesaadavad. Allpool (Joonis 2) on reaktsiooni üldskeem ning substraadi ja produkti üldstruktuurid. X tähendab aromaatsset tuuma, mida on kasutatud selles töös. Reaktsiooni toimumise oletatava mehhanismi skeem on leitav töö lisadest, Lisa 4 (vt Joonis 21).



Joonis 2. Nazarovi tsükliseerumisreaktsiooni substraat ja produkt.

1.5 Kasutatavad katalüsaatorid

Selles töös on kasutatud mitu erinevat katalüsaatorit. Katalüsaatorite valik on tehtud eeldusel, et katalüüsivõime on seoses kasutatava happe pK_a väärtusega kasutatavas solvendis.¹⁶ UV-Vis meetodikat kasutades on katalüsaatorite valik piiratud, kuna paljud happelised katalüsaatorid neelavad uuritavas lainepikkuste vahemikus kiirgust. TMR meetodikas on sellised probleemid harvemad, sest ainete piigid on kitsamad ning kasutatavad katalüsaatorid on struktuurselt kasutatavatest substraatidest väga erinevad.

Töös kasutatud katalüsaatorid koos pK_a väärtustega on loetletud Tabelis 2.

Tabel 2. Töös kasutatud happed ja nende pK_a väärtused.

| Hape | pK_a (MeCN) | pK_a (DCE) |
|---|---------------------|--------------------|
| Trifluorometaansulfoonhape, TfOH | 0.7 ¹⁷ | 33.7 ¹⁸ |
| Metaansulfoonhape, CH ₃ SO ₃ H | 9.97 ¹⁹ | 43.6 |
| Para-tolueensulfoonhape, TosOH | 8.50 ¹⁹ | 42.0 |
| Bis[(para-tolueen)sulfoon]imiid, (Tos) ₂ NH | 11.97 ¹⁹ | 45.1 |
| Bis(perfluoropropüülsulfonüül)imiid, (C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH | 0.1 ¹⁷ | 32.7 ¹⁸ |
| <i>N</i> -[(4-klorofenüül)sulfonüül]perfluorofenüülsulfoonimiid, 4-Cl-C ₆ H ₄ -SO ₂ -NH-SO ₂ -C ₆ F ₅ | 7.55 ¹⁹ | 40.6 |

Kaldkirjas olevad väärtused on saadud korrelatsioonivalemeid kasutades.¹⁹ Kõikide hapete struktuurid, mis on antud töös kasutatud, on leitavad lisadest, Lisa 1. Järgnevalt kasutatakse selles töös ainult lühendeid või valemeid, et viidata konkreetsele happele.

1.6 UV-Vis-spektromeetria

UV-Vis spektromeetria on üks võimalik meetod Nazarovi tsükliiseerumisreaktsiooni monitoorimiseks.⁴ UV-Vis spektromeetrial põhineval meetodikast on täpsemalt räägitud peatükis 2.4.1.

Neeldumise intensiivsus UV-Vis spektris allub Lambert-Beeri reeglile, mille järgi on valguse neelduvus lainepikkusel λ A_λ võrdeline optilise teepikkusega ehk lahuse kihi paksusega l , neelduvusteguriga sellel lainepikkusel ϵ_λ ning analüüdi molaarse kontsentratsiooniga C :²⁰

$$\log \frac{I_0}{I} = A_\lambda = l\epsilon_\lambda C \quad (5)$$

I_0 ja I on valguse intensiivsus enne ja pärast proovi läbimist, nende jagatise logaritm annab neelduvuse A_λ .

Käesolevas töös on sama substraadi puhul nii l kui ka ϵ_λ konstantsed suurused (kui lainepikkus on konstantne) ning neelduvus on kontsentratsiooni lineaarne funktsioon: $A_\lambda = f(C)$. Neelduvust mõõdetakse erinevatel lainepikkustel, kuid kineetika mõõtmiseks valitakse välja üks lainepikkus, eelistatult selline, kus substraadi esialgne neelduvus on maksimaalne.²¹

Lisaks on kasulik teostada mõõtmised võimalikult pikal lainepikkusel. Vastasel juhul võivad mõõtmist segada teised ained (nt solvent või lisandid) ja/või Lambert-Beer'i reegel enam ei pruugi kehtida.⁹

1.7 TMR-spektromeetria

TMR spektromeetria on veel üks võimalik meetod Nazarovi tsükliisereumisreaktsiooni monitoorimiseks.²² TMR spektromeetrial põhinevast metoodikast on täpsemalt räägitud peatükis 2.4.2.

TMR spektroskoopias põhjustab tugev magnetväli aatomituumade spinnolekute erinevate energianivoode tekke ning tuumade spinnide vastasmõju välise väljaga, mille toimel hakkavad aatomituumad ümber välise välja suuna pretsesseerima. Seetõttu saavad aatomituumad neelata raadiosagedusliku elektromagnetkiirgust, et minna madalamalt energianivoolt kõrgemale. Kiirgus saab neelduda, kui tekib resonants – neelatava kiirguse sagedus vastab pretsessiooni sagedusele. Resonantssagedus f sõltub tuumast endast, rakendatava magnetvälja tugevusest ja tuuma keemilisest ümbrusest – elektrontihedusest tuuma ümber ning naabruses olevatest spinniga tuumadest. Mõõtmistel kasutatakse aga vahetu resonantssageduse asemel selle suhtelist nihet teatava referentsaine aatomituumade resonantssageduse suhtes ehk niinimetatud keemilist nihet δ . See võimaldab esitada TMR spektrid selliselt, et signaalide asukohad ei sõltu magnetvälja tugevusest. Keemilist nihet δ mõõdetakse miljondikes osades (ppm) ja see avaldub järgmise valemiga:

$$\delta = 10^6 \frac{f - f_s}{f_s} \quad (6)$$

f_s on referentsaine (milleks on tihti tetrametüülsilaan) resonantssagedus. Suuremad δ väärtused esinevad tuumadel, mida mõjutavad lähedal asuvad elektronegatiivsed aatomid ja/või kordsed sidemed.²³ Signaalide intensiivsused (integreeritud pindalad) sõltuvad TMR spektromeetrias vastava resonantssagedusega tuumade arvust. Seejuures on ^1H TMR korral see intensiivsus väga heas lähenduses proportsionaalne vastavat tüüpi tuumade arvuga.

Kõige enam mõõdetud tuumadeks on TMR spektroskoopias ^1H ja ^{13}C tuumad.²³ Käesolevas töös registreeritakse ^1H tuumade keemilisi nihkeid. Kuna substraadi kontsentratsioon reaktsiooni käigus väheneb, siis vähenevad ka substraadi molekuli vesinikutuumade signaalide intensiivsused. Samas tekivad spektrisse uued signaalid, mis vastavad produktis olevatele vesiniku tuumadele.

1.8 Kineetiline kõver ja kiiruskonstant

Kineetiline kõver on funktsioon $A_\lambda = f(t)$ või $S_\delta = f(t)$, mis saadakse samal lainepikkusel mõõdetud neelduvuste (TMR korral – piikide pindalade) järjestamisel ajateljel. Kineetilise kõvera põhjal saab erinevate meetoditega arvutada kiiruskonstandi. Üks usaldusväärsemaid on mõõtmisel saadud katsepunktide lähendamine vastavat järku kineetilise kõvera teoreetilise funktsiooniga.²⁴ Selleks kasutatakse vähimruutude meetodit, mis tähendab, et leitakse selline teoreetiline funktsioon, millele vastab minimaalne teoreetiliste ja eksperimentaalsete neelduvuste või piikide pindalade vahede ruutude summa.

Tulemusena luuakse funktsioon², mille võrrand (UV-Vis meetodi jaoks) on järgmine:

$$A = (A_0 - A_f) \cdot e^{-k_1 t} + A_f \quad (7)$$

A_0 , A_f ja k_1 on vastavalt neelduvus reaktsiooni alguses, neelduvus reaktsiooni lõpus ning kiiruskonstant (indeks tähistab reaktsiooni järku), mis on andmetöötluse käigus vähimruutude meetodil varieeritavad parameetrid. A ja t on vastavalt neeldumine ja aeg reaktsiooni teatud momendil. Kõik neelduvuse väärtused mõõdetakse samal lainepikkusel λ .

Võrrand (7) on Lambert-Beer'i reegli ja 1. järku reaktsiooni kineetilise võrrandi kombinatsioon ning kehtib ainult esimest või pseudo-esimest järku reaktsioonide jaoks. Võrrandi (7) tuletamiseks on lähtepunktiks esimest järku reaktsiooni kiiruse võrrand (3). Lambert-Beer'i reegli (5) kohaselt on neelduvus A kontsentratsioonist C sõltuv lineaarne funktsioon, kui optiline teepikkus l ning neelduvustegur ϵ on konstantsed. Seega saab substraadi algkontsentratsioonile panna vastavusse neelduvuse muudu reaktsiooni algusest reaktsiooni lõpuni.

TMR spektromeetrit kasutades asenduvad neeldumised A_0 ja A_f reaktsiooni substraadi või saaduse signaalide pindaladega reaktsiooni alguses ja lõpus S_0 ja S_f . Võrrand on tuletatud analoogselt võrrandiga (7), arvestades, et piigi pindala S ajahetkel t on substraadi tasakaalulise kontsentratsiooni C lineaarne funktsioon:

$$S = (S_0 - S_f) \cdot e^{-k_1 t} + S_f \quad (8)$$

S_0 ja S_f on piikide pindalad reaktsiooni alguses ja reaktsiooni lõpus.²³

1.9 Aspektid, mis mõjutavad reaktsiooni kulgemist

1.9.1 Solvendi mõju

Esiteks mõjutab solvent Brønsted'i hapete tugevust, kusjuures eri solvendid mõjutavad eri happeid erinevalt, sest vedelfaasiline happelisus on happe ja lahusti ühisomadus.^{25,26} Mõjuvad

faktorid on näiteks solvendi vesiniksideme-donoorsed ja -aktseptorsed võimed. Küll aga võiks kõige olulisemaks pidada solvendi polaarsust.²⁵ Solvendi valikust on täpsemalt kirjjas peatükis 2.2.2.

Keskmise polaarsusega keskkonnas enamasti ei esine happed deprotoneerumata kujul, seega on protoneeritud solvendi molekulide arv tühiselt väike,^{18,19} mis võimaldab üldist happelist katalüüsi. Spetsiifiline happeline katalüüs toimub siis, kui kasutatav solvent on kõrge polaarsusega ning protoneeritud solvendi molekulide osakaal on suur võrreldes protoneerimata solvendi molekulide osakaaluga. Kanooniline näide kõrge polaarsusega solvendist on vesi.

Erinevad solvendid võivad põhjustada varieeruvust reaktsiooni kiirustes ka seetõttu, et eri solvendid stabiliseerivad tekkivat vahekompleksi (vt lisad, Joonis 21) erineval määral. Tekkivat vahekompleksi Nazarovi tsükliiseerumisreaktsioonis võib lugeda zwitter-iooniks, sest vahekompleksiga, mis omab positiivset laengut, on vesiniksidemega tugevalt seotud katalüsaatori deprotoneerunud vorm, mis omab negatiivset laengut. Selline zwitter-ioonine vahekompleks on tugevas vastasmõjus solvendiga ja selle stabiliseerimine solvendi poolt on reaktsiooni kiiruse jaoks võtmetähtsusega. Substraadid on neutraalsed ained ilma ionsete tsentriteta ning nende vastasmõju solvendiga on oluliselt nõrgem. Vahekompleksi suudavad paremini solvateerida polaarsed solvendid, seega need eeldatavasti soodustavad kiiremat reaktsiooni kulgemist.²⁵

Solvendi omadustest on veel oluline lisandite, eeskätt vee, sisaldus, millest on täpsemalt kirjutatud peatükis 1.9.3.

1.9.2 Substraadi ja katalüsaatori omaduste ja kontsentratsioonide mõju

Mida kõrgem on katalüsaatori kontsentratsioon lähteaine(te) suhtes, seda kiiremini kulgeb reaktsioon.⁷ Seega, üks olulisematest parameetritest on katalüsaatorite moolprotsent ehk mol%, mida arvutatakse, jagades katalüsaatori molaarse kontsentratsiooni substraadi molaarse kontsentratsiooniga. Erinevate substraatide, katalüsaatorite ja solventide jaoks võivad optimaalsed mol%-d varieeruda ning need tuleb katseliselt määrata. Optimaalne mol% tähendab, et reaktsioon kulgeb piisavalt kaua, et oleks võimalik koguda piisavalt katsepunkte kineetilise kõvera jaoks, aga mitte liiga kaua, et reaktsiooni kulgemise jooksul oleks võimalik reaktsiooni tingimusi konstantsetena hoida.

Substraadi ja katalüsaatori kontsentratsioonid osutuvad oluliseks ka lisandite mõju arvestamisel. Mida madalamad on ainete molaarsed kontsentratsioonid, seda suurem on potentsiaalsete lisandite mõju reaktsioonile, kuna nende mol% substraadi ja katalüsaatori suhtes muutub seda suuremaks. Selle vältimiseks oleks vajalik kasutada võimalikult lisanditevabu substraate ja solvente. Kui see ei ole teostatav, siis tuleb kaaluda alternatiivseid meetoodika variante.

Mõned uurimused näitavad, et madalamate pK_a väärtuste korral on happekatalüütiliste reaktsioonide kiiruskonstant suurem, mis tähendab, et tugevamatel hapetel võiks olla parem katalüütiline võime.¹⁶ Praegu ei saa seda aga kindlalt väita, kuna senised tulemused on saadud vaid väikese arvu eksperimentide põhjal ja oleks vajalik teha rohkem uuringuid. Minu töö võiks olla nende uuringute alguspunktiks, kui osutub võimalikuks tõestada, et Nazarovi tsükliseerumisreaktsioon on piisavalt hea mudelreaktsioon.

1.9.3 Vee kontsentratsiooni mõju

Kasutatavate hapete kõrge happelisuse tõttu käitub vesi atsetonitriilis alusena, mis on võimeline mõnesid kasutatavad happeid deprotoneerima. Vee aluselisis (protoneeritud vee pK_a) atsetonitriilis on hinnanguliselt 2.2²⁷, mis on kõrgem kui mõnede kasutatud happeliste katalüsaatorite pK_a (TfOH ja $(C_3F_7SO_2)_2NH$). Tulemusena tekib hapest osaliselt vastav konjugeeritud alus, mis alandab esialgse katalüsaatori hulka.⁹ Seeläbi peaks vee sisaldus alandama reaktsiooni kiirust. Siiski on hüdrooniumioon omakorda vee kui aluse konjugeeritud hape, mis tähendab, et hüdrooniumioon ise võib käituda reaktsionis katalüsaatorina.²⁸ Samuti võib lahuses olev vesi soodustada aktiveeritud oleku stabiliseerimist, mis võib reaktsiooni kiirendada.

2. Reagentide, aparatuuri ja meetodikate kirjeldus

2.1 Kuivkapp

Lahuste ning reaktsioonisegu valmistamine ja ka UV-Vis spektromeetriga mõõtmised teostati MBraun UNIlab tüüpi kuivkapis, et vältida niiskuse ja ka õhuhapniku võimalikku mõju reaktsiooni kulgemisele. Kapp on valmistatud roostevaba terasest, seinad on 3 mm paksusega. Ees on 10 mm paksune klaasaken ning selles asuvate avauste külge on õhutihedalt kinnitatud butüülkautšukist kindad, mis ulatuvad kappi sisse. Kapi ruumala on 0.8 m³.

Kuivkapi töökeskkonnaks on Argoon 5.0 ehk 99.999% puhtusega argoon, mis on inertne ning aitab vältida gaasifaasi potentsiaalset mõju reaktsiooni kulgemisele. Kapisesese keskkonna reostumise vältimiseks ringleb argoon pidevalt läbi puhastite, millena on kasutusel molekulaarsõelad, aktiveeritud vask ja aktiivsõe filter, et siduda vastavalt veeauru, hapnikku ning orgaanilisi ühendeid, milleks võivad olla näiteks aurustunud solvendid.

Töövahendite sisse- ja väljaviimiseks on kuivkapis kaks lüüsi. Üks lüüsidest on väiksem, et vältida liigset töögaasi kulu. Kinniseid anumaid kuivkappi ei viida, sest lisaks aine(te)le sisaldavad nad ainete kohal märkimisväärses koguses õhku, mis saastab töökeskkonda. Seega tühjad anumad viiakse lüüsi korkideta (või lõdvalt peale keeratud korkidega). Kui anumad on sisse viidud, vakumeeritakse lüüsi 3 korda. Kõik ained, mida selles töös kasutatakse, on kas juba kasutatavas või kõrval olevas kuivkapis sees, välja arvatud substraadid, millest on lähemalt kirjjas peatükis 2.2.1. Substraate hoitakse viaalides, mis on eelnevalt argooniga täidetud, seega neid viiakse kuivkappi korki eemaldamata.

Kuivkapi töötingimused ja muudetavad parameetrid on jälgitavad kontrollpaneeli abil. Sellega saab muuta rõhu ülemist ning alumist piiri, mis on tavaliselt töö ajaks valitud vastavalt 6.0 mbar ja -2.0 mbar. Samamoodi saab argooni täiendavalt sisse ja välja pumbata pedaalide abil, muutes töö rõhku vastavalt vajadustele. Eksperimendi välisel ajal on ülemiseks ja alumiseks rõhu piiriks valitud vastavalt 6.0 mbar ja 0.3 mbar. Lisaks rõhule on paneelilt jälgitavad ka vee ja hapniku sisaldused kuivkapi keskkonnas. Hapniku sisaldus käesoleva töö seisukohast on vähem oluline, kui vee oma. Näit on rõhuva enamuse ajast alla 5 ppm ja alati alla 100 ppm. Vee sisaldus on olulisem ning näit on alati olnud alla 5 ppm. Vastasel juhul eksperimente ei teostata. Vee ja hapniku sisalduste jälgimiseks on kuivkapiiga ühendatud mõõtjad: hapniku jaoks Oxygen Probe MB-OX-SE-1 ning niiskuse jaoks Moisture Probe MB-MO-SE-1.

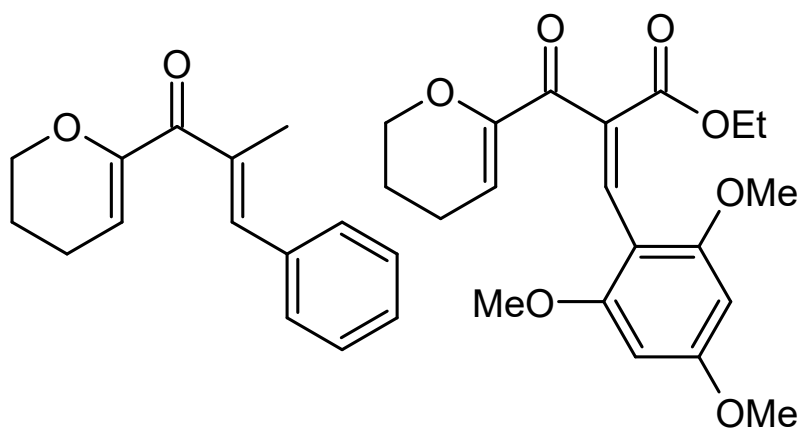
2.2 Kasutatavad kemikaalid

2.2.1 Nazarovi reaktsiooni esimene ja teine substraat ehk Naz1 ja Naz2

3-fenüül-2-metüül-1-(3,4-dihüdro-2H-püraan-6-üül)-2-propeen-1-oon ehk **Naz1** on esimene substraat, mida töö käigus kasutati. Tegemist on divinüülketoonega, kus vasakpoolsete α - ja β -asendajate rolli täidab dihidropüraanüül-tsükel. Parempoolne α -asendaja on metüülrühm ning parempoolne β -asendaja on fenüülrühm (vt Joonis 3).

Ühendi **Naz1** sünteesis Mihkel Ilisson. Ta valmistas kaks partiid. Mihkel Ilissoni andmete järgi on tegemist suhteliselt ebastabiilse ainega, mis aeglaselt laguneb toatemperatuuril. Seetõttu hoitakse **Naz1** sügavkülmas $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures. Eksperimentide jaoks võetakse see sügavkülmast välja nii lühikeseks ajaperioodiks kui võimalik.

α -3,4-dihüdro- β -oxo- α -[(2,4,6-trimetoksüfenüül)metüleen]-2H-püraan-6-propaanhappe etüülester ehk **Naz2** on teine substraat, mida on töö käigus kasutati. Tegemist on samamoodi divinüülketoonega, mis on väga sarnane **Naz1**-le, aga parempoolses β -asendaja rollis olevas fenüülrühma orto- ja para-positioonides on vesinikud asendatud metoksürühmadega ning parempoolne α -asendaja kujutab endast etoksükarbonüülrühma (vt Joonis 3, kujutatud on *Z*-isomeer).



Joonis 3. **Naz1** (vasakpoolne) ja **Naz2** (parempoolne) struktuurid.

Ühendi Naz2 samamoodi sünteesis Mihkel Ilisson. Erinevalt **Naz1**-st on **Naz2** puhul tegemist E ja Z-isomeeride seguga suhtes 17:1. Z-isomeer, mida on vähem, on reaktsioonivõimelisem kui teine ehk E-isomeer.^{29,30}

Naz2 on stabiilsem kui **Naz1**. Mihkel Ilissoni andmetel ei ole 72 h jooksul toatemperatuuril mingisugust lagunemist **Naz2** puhul täheldatud. Seega tavaline külmkapi sügavkülmik on substraadi hoiustamiseks piisav.

2.2.2 Solvendi valik

Selles töös on kasutatud põhiliselt ühte solventi, milleks on atsetonitriil ehk MeCN, osaliselt on aga kasutatud ka teist solventi, milleks on 1,2-dikloroetaan ehk DCE.

Kasutatavad substraadid on mõlemas solvendis hästi lahustuvad, samamoodi ka enamus kasutatavatest hapetest. Kumbki solventidest ei neela kiirgust uuritava lainepikkusel. Lahustite polaarsuse iseloomustamiseks lähtun kahest suurusel: dielektriline konstant ehk ϵ ja empiiriline parameeter E_T^N , mis on normaliseeritud versioon $E_T(30)$ parameetrist. Mida kõrgem on $E_T(30)$ või E_T^N , seda polaarsem on solvent. MeCN on keskmise polaarsusega solvent: $\epsilon = 37$, $E_T^N = 0.460$. Temaga võrreldes on DCE polaarsus madalam: $\epsilon = 10.7$, $E_T^N = 0.327$.²⁵

Nazarovi tsükliisereumisreaktsiooni jaoks on oluline, et solvendil ei ilmneks aluselisi omadusi, muidu võib see sarnaselt veele interakteeruda kasutatavate katalüsaatoritega. Sellel põhjusel ei sobi levinud solventidest kasutamiseks nt dimetüülsulfoksiid (DMSO) või dimetüülformamiid (DMF). Aluselise kvantitatiivseks väljendamiseks võib kasutada prootoni ülekandevabaenergiat ΔG_{Tr}^0 , mis väljendab, kui palju energiat mooli kohta tuleb kulutada, et viia prootoni ühest solvendist teise. Kui ΔG_{Tr}^0 on positiivne, siis esimene solvent on aluselisem kui teine ning kui ΔG_{Tr}^0 on negatiivne, siis teine solvent on aluselisem kui esimene. DMSO ja DMF prootoni ülekandevabaenergiad veest on mõlemad negatiivsed: $\Delta G_{Tr}^0(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMSO}) = -19 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{Tr}^0(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}) = -18 \text{ kJ/mol}$. Samas DCE ja MeCN prootoni ülekandevabaenergiad veest on mõlemad positiivsed. Andmed on küll olemas vaid MeCN kohta: $\Delta G_{Tr}^0(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeCN}) = 46 \text{ kJ/mol}$,²⁵ kuid DCE on kindlasti veel oluliselt vähem aluseline kui MeCN.¹⁸ Mõlemad solvendid sobivad tugevate hapete uurimiseks ja mõlemaga on hape-aluste töögrupis olemas suur käsitlemise kogemus.

Mõlemad solvendid on Romil toodetud, SpS grade. Solvente hoitakse kuivkapis, et vältida niiskuse ligipääsu ja tumedast klaasist anumates, et vältida valguse võimalikku mõju. Mõlemas anumal on sees 3 Å molekulaarsõelad, mis seovad vee jälgesid. Tulemusena ei ületa vee sisaldus solvendis 10 ppm. Lisaks veele on aga võimalik ka teiste lisandite olemasolu: MeCN korral, tulenevalt selle aine keemilistest omadustest, on need ained atsetamiid, etüülamiin ja ammoniaak. Need ained on võimelised siduma kasutatavate

katalüsaatorite prootoneid, käitudes alustena. Tulemusena alandavad need ained reaktsiooni kiirust ning potentsiaalselt võivad mõjutada teisi aspekte.

Vee sisaldust atsetonitriilis monitooritakse töögrupis pidevalt Karl-Fischeri ehk KF tiitrimise abil ning see oli alati ≤ 7 ppm. Teiste võimalike lisandite sisaldust atsetonitriilis uuris doktorant Eliise Tammekivi gaasikromatograafia-massispektromeetria analüüside abil. GC-MS andmete järgi ei sisalda kasutatav MeCN ülalnimetatud segajaid detekteeritavates kogustes. Lisaks sellele on kasutuses olevatel molekulaarsõlgetel võime siduda ka ammoniaaki³¹, mis annab täiendava kindluse solvendi puhtuses.

2.2.3 Kasutatavate katalüsaatorite päritolu

Käesolevas töös kasutatud hapetest on TfOH (Fluka, $\geq 99\%$) ja $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) kommertsiaalistest saadud. TosOH³², $(\text{Tos})_2\text{NH}$ ³², $(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)_2\text{NH}$ ³³ ja 4-Cl-C₆H₄-SO₂NHSO₂-C₆F₅³⁴ päritolu on sama, mis vastavates viidatud publikatsioonides.

2.3 Reaktsioonisegu valmistamine

Reaktsioonisegu kujutab endast lahust, kus on ära lahustatud substraat, katalüsaator ning on vajaduse korral lisatud vee lahust atsetonitriilis (kui lahustina on kasutusel atsetonitriil). Sõltuvalt mõõtmismetoodikast võivad varieeruda lahuse kogus, ainete kontsentratsioonid ning kasutatavad anumad. Reaktsioonisegu valmistatakse alati kuivkapis, et välistada liigse vee sattumist reaktsioonisegusse. Substraadi ja ka katalüsaatori lahuste lisamiseks kasutatakse 100 μl süstlaid, solvendi lisamiseks kasutatakse 2.5 ml solvendisüstalt. Kõiki süstlaid, nagu ka muid töövahendeid, hoitakse pidevalt kuivboksis ning pestakse peale kasutamist kasutatava solvendiga, välja arvatud solvendisüstal.

UV-Vis metoodikas kasutatakse kvartsist küvetti, mille sees on magnetsegajapulka. Minimaalne lahuse kogus peab olema üle 1.8 ml, sest alates 1.75 ml ja allapoole ei läbi kiirgus proovi. Tavaliselt ei tehta aga lahust rohkem kui 2.0 ml ainete kokkuhoidmise eesmärgil. Substraadi kontsentratsioon jääb alati alla 10^{-4} M, üle selle on neelduvus usaldusväärseks mõõtmiseks liiga kõrge. Kõigepealt lisatakse küvetti fikseeritud kogus solvendi, siis lisatakse substraadi lahust ning lõpuks lisatakse katalüsaatori lahust. Vajaduse korral lisatakse enne katalüsaatori lahust ka vee lahust kasutatavas solvendis. Iga lisamise järel kaalutakse viaali, et fikseerida lisatav kogus nii täpselt kui võimalik. Kui mõõtmised on lõpetatud, loputatakse küvetti 4 korda kasutatava solvendiga ning vakumeeritakse vakumeerimiskambis, et eemaldada solvendijäägid.

TMR meetodikas on kasutusel klaasist TMR tuub, lisatav lahuse kogus on umbes 1 ml. Tüüpiline substraadi kontsentratsioon on 10^{-2} M, sest madalamatel kontsentratsioonidel on TMR spektris piigid liiga madala intensiivsusega ning signaal-müra suhe muutub liiga väikeseks.²³ Reaktsioonisegu valmistamise protsess on UV-Vis meetodikas olevale protsessile väga sarnane. Selleks kasutatakse tavalist 5 ml süstalt, mida hoolikalt vakumeeritakse enne kuivkappi viimist. Samuti ei lisata eraldi solventi, vaid substraadi lahus on juba sellise substraadi kontsentratsiooniga, mis vastab soovitud kontsentratsioonile, kui katalüsaatori lahus saab lisatud tuubi. Katalüsaatori lahuse lisamise mõju substraadi kontsentratsioonile on väga väike, kuid seda võetakse samamoodi arvesse. Lisaks lisatakse tuubi kinnine kapillaar referentsainega, et kalibreerida keemiliste nihete skaalat ja kasutada referentspiiki substraadi piikide integreerimiseks. Käesoleva töö raames kasutati referentsaineks deutereeritud kloroformi, millele oli lisatud 1% tetrametüülsilaani. Kui kõik komponendid on lisatud, pannakse TMR tuubi korgi ümber parafilmi, et vältida liigse vee sattumist tuubi, ning viiakse TMR laborisse mõõtmisteks.

Kui reaktsioon on läbi viidud sobivates tingimustes, siis vee sisaldus reaktsiooniseigus ei tohiks ületada 10-20 ppm. Küvetti saab vesi sattuda ainult solvendist. TMR tuubi võib vesi sattuda veeauru kujul õhust, eriti siis, kui kork pole parafilmi täiendavalt tihendatud. Vesi saab adsorbeeruda tühjade klaasanumate seintele, kuid sellest saab lahti nii kuumutades nõud kuivatuskapis kui ka vakumeerides nõud lüüsis.

2.4 Kasutatavad mõõteseadmed ja nendega seonduvate meetodikate kirjeldus

2.4.1 UV-Vis spektrometriaal põhinev meetodika

UV-Vis spektrometria on üks võimalikest meetoditest Nazarovi tsükliseerumisreaktsiooni uurimiseks.⁴ Kasutatud Nazarovi substraatide ühine omadus on resonantsefekt aromaatses asendaja X ja karbonüülrühma vahel (Joonis 2), mis kaob tsükliseerumise käigus, sest neid rühmi ühendav kaksikside muutub üksiksidemeks.⁴ Resonantsefekt alguses substraadis tagab neelduvuse pikematel lainepikkustel.³⁵ UV-Vis meetodikas on optimaalne substraadi kontsentratsioon 7.0×10^{-5} M.

Mõõtmisi teostatakse UV-Vis spektrometriga Agilent Cary 60. Spektrometri pilulaius on 1 nm. Valdaval enamusel mõõtmistest on kasutatavaks skaneerimiskiiruseks 600 nm/min. Sellisel kiirusel registreerib spektromeeter neelduvust sammuga 1 nm. Kiirematse

reaktsioonide puhul valiti kiiruseks 1800 nm/min, kuid siis on spektromeeter sunnitud registreerima neelduvuse vastavalt sammuga 3 nm. Reaktsiooneelsete (puhta substraadi lahuste) spektrite registreerimiseks kasutatakse programmi „Cary WinUV Scan Application version 5.1.0.1016”. Kineetika mõõtmisteks kasutatakse programmi „Cary WinUV Scanning Kinetics Application version 5.0.0.999”.

Kuivkappi on paigutatud spektrometri optiliste fiibrite abil ühendatud väline küvetikamber, kuhu paigutatakse küvett reaktsiooniseguga. Seega mõõtmiste ajal ei välju küvett kuivkapist ning inertne atmosfäär on tagatud. Küvetikamber on isoleeritud ka kuivkapi valgusest. Küvetikamber ei ole termostateeritav, kuid temperatuuri pidevalt monitooritakse küvetikambris asuva termomeetri abil ja temperatuuride erinevus keskmisest temperatuurist, milleks on 23.5 °C ei ole kunagi suurem kui 1.5 °C

Kineetika mõõtmiste programm võimaldab spektrometril töötada režiimis, milles peale ühe spektri kogumist alustab ta uue spektri kogumisega vahepausideta. Mõõtmispiirkonnaks on tavaliselt 190 – 400 nm. Sealt valitakse lõpuks ainult üks lainepikkus, millel neelduvus reaktsiooni alguses on piisavalt kõrge.

Kogu spektrit on aga vaja selleks, et teha muid järeldusi reaktsiooni kulgemise kohta. Näiteid UV-Vis spektritest saab leida lisadest, Lisa 2 (Joonis 18 ja 19). Esiteks on tähtis isosbestilise punkti olemasolu. Isosbestiline punkt on teatud punkt graafikul A vs λ , mida läbivad kõik teatud aja jooksul kogutud spektrid, mis vastavad konkreetsele reaktsioonisegule. Isosbestilise punkti olemasolu tähendab, et üks aine läheb pidevalt teiseks üle ning muid protsesse ei toimu.³⁶ Teiseks tasub jälgida, et substraadi maksimum ei nihkuks teisele lainepikkusele. Nihked võiksid tähendada, et produkti ja substraadi piigid osaliselt kattuvad, mis omakorda tähendab, et mõõdetavale lainepikkusele ei vasta ainult substraadi neeldumine, vaid substraadi ja produkti neeldumiste summa.²¹

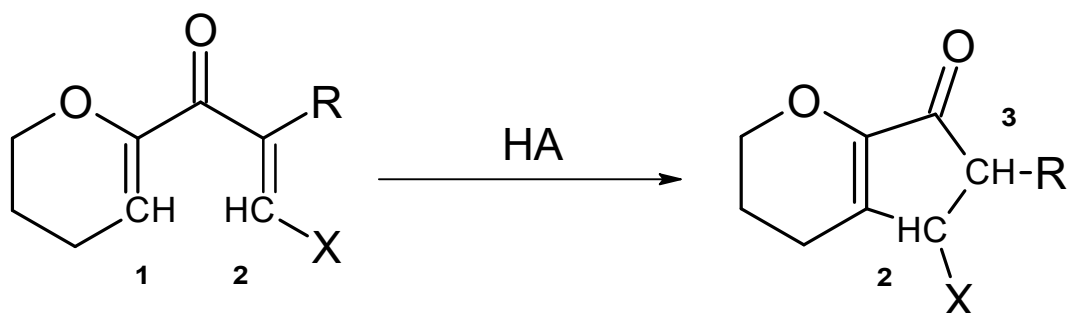
Alguses lisatakse küveti solvent ning nullitakse baasijoon. Selle järel lisatakse substraadi lahust, hoolikalt segatakse magnetsegajaga ning registreeritakse spekter, mis vastab puhtale substraadi lahusele. Siis lisatakse katalüsaatori lahus, võimalikult kiiresti segatakse lahus segi ning paigutatakse küvetikambrisse tagasi, et alustada spektrite registreerimisega.

Spektrid registreeritud, moodustatakse andmepunktidest eksperimentaalne kineetiline kõver. Sellele eksperimentaalsele kõverale lähendatakse vähimruutude meetodil võrrandile (6) vastav funktsioon, varieerides kolme parameetrit: neelduvus alghetkel, neelduvus lõpphetkel ja kiiruskonstant. Funktsiooni kõige huvipakkuvam parameeter on kiiruskonstant, mida kasutatakse katsete omavaheliseks võrdlemiseks. Andmetöötluseks kasutatav programm on

Microsoft Excel, vähimruutude meetodi rakendamiseks kasutatakse Microsoft Exceli lisaprogrammi Solver.

2.4.2 TMR spektromeetria põhinev meetodika

Nazarovi tsükliisereerumise reaktsiooni kulgu on võimalik jälgida ka TMR spektromeetria abil, registreerides ^1H TMR spektreid.²² Substraadi ja saaduse keemiline struktuur on erinev, seega on ka vastavate vesinike varjestuse määrad erinevad ja seega asuvad signaalid spektris erinevate keemiliste nihete juures.²³ Suurimad muutused spektris on seotud vesiniku tuumadega 1, 2 ja 3 (Joonis 4). Tuumale 1 vastav signaal reaktsiooni käigus kaob ja tuumale 3 vastav signaal tekib. Mõõtmisel kasutati vesinikule 1 ja vesinikule 2 vastavaid signaale. TMR meetodikaks on optimaalne substraadi kontsentratsioon 0.01 M.



Joonis 4. Substraadi ja produkti olulised vesinikud.

Järgmises tabelis on toodud TMR meetodika eelised ja puudujäägid, võrreldes UV-Vis meetodikaga.

Tabel 3. TMR meetodi eelised ja puudused võrreldes UV-Vis meetodiga reaktsiooni kiiruse mõõtmisel.

| Eelised | Puudused |
|---|---|
| Kineetilise kõvera jaoks võetavad signaalid on küllaltki karakteristlikud konkreetse aine suhtes, mistõttu potentsiaalsete lisandite piigid on substraadi mõõdetavatest piikidest enamasti piisavalt eraldatud ning ei sega mõõtmisi. | TMR aparatuur on kuivkapist kaugel. Mõõtmiste ettevalmistus võtab rohkem aega, kui reaktsioon juba toimub. Inertne atmosfäär on ainult tuubi sees, selle ümbruses enam mitte. |

| | |
|---|---|
| <p>TMR spektromeetriat kasutades on kasutatavate katalüsaatorite valik oluliselt laiem, sest substraadi ja katalüsaatori piikide kattumise tõenäosus TMR spektris on madal.</p> | <p>Minimaalsed kasutatavad kontsentratsioonid on TMR meetodi korral oluliselt suuremad, mis tingib suurema substraadi kulu. Sellest tulenevalt ei pruugi TMR meetodikal saadud tulemused olla alati UV-Vis tulemustega võrreldavad.</p> |
| | <p>Spektrite registreerimise kiirus on madal ning ei pruugi olla piisav kiiremate reaktsioonide jaoks.</p> |
| | <p>Katse ettevalmistuseks ja andmetöötluseks vajalik ajakulu on palju suurem.</p> |

Tabelis nimetatud eelised on tingitud sellest, et TMR piigid on märkimisväärselt kitsamad, võrreldes UV-Vis neeldumisribadega, mistõttu on piikide kattumine ebatõenäoline.

Selles töös on kasutati Bruker AVANCE III 700 TMR spektromeetrit (700.1 MHz ¹H). Mõõtmisteks kasutati TopSpin 3.2 tarkvara. Mõõtmised viidi läbi kontrollitud temperatuuri juures, 25.0 ± 0.1 °C.

Enamasti kasutatakse TMR spektrite registreerimisel deutereeritud solvante, mis lihtsustavad spektri registreerimist, lisaks on solvendi signaali intensiivsus mahasurutud. Käesolevas töös kasutati TMR spektrite registreerimisel deutereerimata atsetonitriili, mida kasutati ka UV-Vis mõõtmiste juures, et oleks võimalikult vähe muutujaid ühe meetodi pealt teisele minnes. Kuna solvendi kontsentratsioon lahuses on suurusjärgudes suurem, kui uuritud substraadi ja katalüsaatori kontsentratsioonid, siis on spektris tekkiv solvendi piik suurusjärgudes intensiivsem, mis potentsiaalselt võib segada mõõtmisi. Käesolevas töös on substraadi ja ka produkti need keemilised nihked, mida mõõtmistel kasutatakse, solvendi omadest piisavalt eraldatud ning solvendi piik mõõtmisi ei sega.

Nii puhta substraadi kui ka valmis reaktsioonisegu jaoks on mõistlik mõõta palju spektreid ning need keskmistada, mida kasutatav programm teeb automaatselt. Nii väheneb mõõtmistest tulenev mõõtemääramatus. Tavaliselt on skaneerimiste arv kas 16 (kiiremate reaktsioonide jaoks) või 32 (aeglasemate reaktsioonide jaoks).

Peale happe lisamist suudab spektromeeter, sõltuvalt reaktsiooni kiirusest, koguda umbes 100 spektrit. Kui spektrid on kogutud, tuleb leida ning integreerida substraadi piigid, mida kasutatakse reaktsiooni jälgimisel. Enamasti on selleks kasutusel piikide multipllett, mis vastab Joonise 4 vesinikule 2 ja mille suhtelise keemilise nihke väärtus $\delta = 8.29$ ppm, ning tripllett, mis vastab Joonise 4 vesinikule 1 ja mille suhtelise keemilise nihke väärtus $\delta = 6.61$ ppm. Suhteline keemiline nihe tähendab käesolevas kontekstis keemilist nihet, mille nullpunktiks oli valitud kõige negatiivsema keemilise nihke väärtusega referentsaine piik. Kasutati välist kalibreerimist referentsainet sisaldava suletud kapillaari abil, mis sisaldas deutereeritud kloroformi ja 1% tetrametüülsilaani. Tetrametüülsilaani kasutati keemiliste nihete skaala kalibreerimiseks. Deutereeritud kloroformi piiki kasutati referentspiigina substraadi piikide pindalade integreerimisel. Signaalide pindalad on mõõtesuuruseks, mille abil konstrueeritakse kineetiline kõver. Andmetöötluseks kasutatav programm on Microsoft Excel, vähimruutude meetodi rakendamiseks kasutatakse Microsoft Exceli lisaprogrammi Solver.

2.4.3 KF titraator ning vee sisalduse määramise meetodika

KF tiitrimise abil on võimalik määrata vee sisaldusi erinevates proovides. Käesolevas töös kasutusel olevaga kulonomeetrisel KF titraatoriga saab määrata vee sisaldusi kontsentratsioonide vahemikus 1 ppm kuni 5000 ppm. Selles töös on KF tiitrimist kasutatud enamasti reaktsioonisegude analüüsiks. Samuti on KF tiitrimise abil kindlaks tehtud vee sisaldus vee lahuses MeCN keskkonnas, neil juhtudel, kui reaktsioonisegule lisati vett. Kuna vesi ei kuulu reaktsiooni saaduste hulka, võib KF tiitrimist teostada ka peale reaktsiooni lõppemist. Seda käesolevas töös ka tehakse, sest see võimaldab hinnata, eriti NMR meetodi korral, kas reaktsiooni käigus imbus reaktsioonisegusse väljastpoolt veeauru.

3. Tulemused ja arutelu

3.1 Spektrid ja kineetilised kõverad

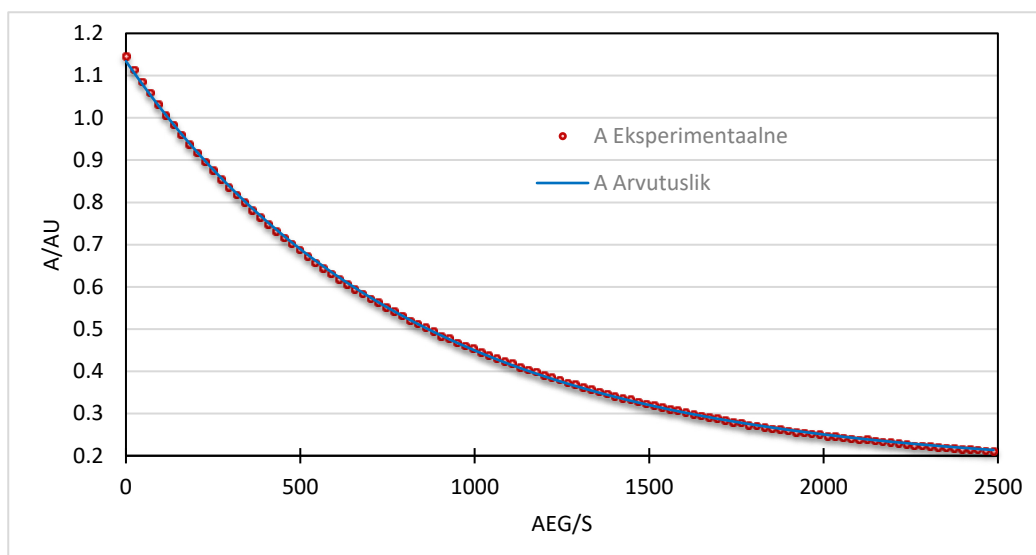
Sõltumata meetodikast on andmetöötluseks kasutatavad andmekogumid alati samad. Erinevate spektrite saamiseks kasutatakse signaali intensiivsuse väärtusi y-teljel ning lainepikkuse või keemilise nihke väärtusi ajahetkel t x-teljel.

UV-Vis spektritel valitakse kineetilise kõvera koostamiseks välja kindel lainepikkus, mille neelduvus reaktsiooni käigus kahaneb. TMR spektritel valitakse signaal, mille intensiivsus reaktsiooni käigus samamoodi kahaneb. Kuigi üldiselt eelistatakse UV-Vis spektrite korral mõõtmiseks maksimumi lainepikkust, kinnitasid katsed, et ka neeldumisriba pikemalainelise nõlva pealt andmete kogumine annab enamasti häid tulemusi. Segajad, mis neelavad kiirgust lühematel lainepikkustel, osutuvad sageli suuremaks probleemiks, kui signaal/müra suhte mõningane langus, mis tuleneb sellest, et mõõtmist ei teostata neeldumismaksimumi lainepikkusel. Seetõttu valiti mõõtmiseks tihti pikem lainepikkus, kui substraadi neeldumismaksimumile vastav lainepikkus.

Võrrandite (7) ja (8) abil, kasutades vähimruutude meetodi lähendamist, lähendatakse funktsiooni $A_\lambda = f(t)$ või $S_\delta = f(t)$ eksperimentaalsete andmetega. Tulemusena saadakse graafik, mille peal on nii eksperimentaalne kineetiline kõver kui ka sellele lähendatud 1. järku reaktsioonile vastav funktsioon. Joonisel 5 on esitatud kineetilise kõvera näidis. Eksperimentaalseid andmeid tähistatakse punaste punktidega ning arvutusliku kineetilist kõverat – sinise pidevjoonega. Paljudes katsetes on alguses andmete hulk tihedam kui katse lõpus, kuna reaktsioon muutub aja jooksul aeglasemaks ning lõpus ei ole vajalik nii tihedalt andmeid koguda.

Siin ja järgnevalt kasutan graafikutel järgmist infolõiku: kuupäev, substraat, katalüsaator, solvent, substraadi kontsentratsioon, mol%, lisatud vee kontsentratsioon, mõõtmismetoodika, lisainfo nagu lainepikkus või keemiline nihe. Infolõigus on kirjas kõik andmed, mis on katse teostamise seisukohast olulised. Lisatud vee kontsentratsiooni all mõeldakse kontsentratsiooni, mis vastab reaktsiooniseigule, kus enne vee lisamist on vee kontsentratsioon tühiselt väike.

Substraadi tähistamiseks kasutatakse nime järel b1 või b2, mis tähendab vastavalt kas esimest või teist substraadi partiid. **Naz1** ainek oli valmistatud 2 partiid, **Naz1** ainek – üks partii.



Joonis 5. Kineetilise kõvera graafik.

(30.03.21, Naz1 b1, TfOH, MeCN, 7.00×10^{-5} M, 5.45 mol%, 0 ppm, UV-Vis, $\lambda = 280$ nm)

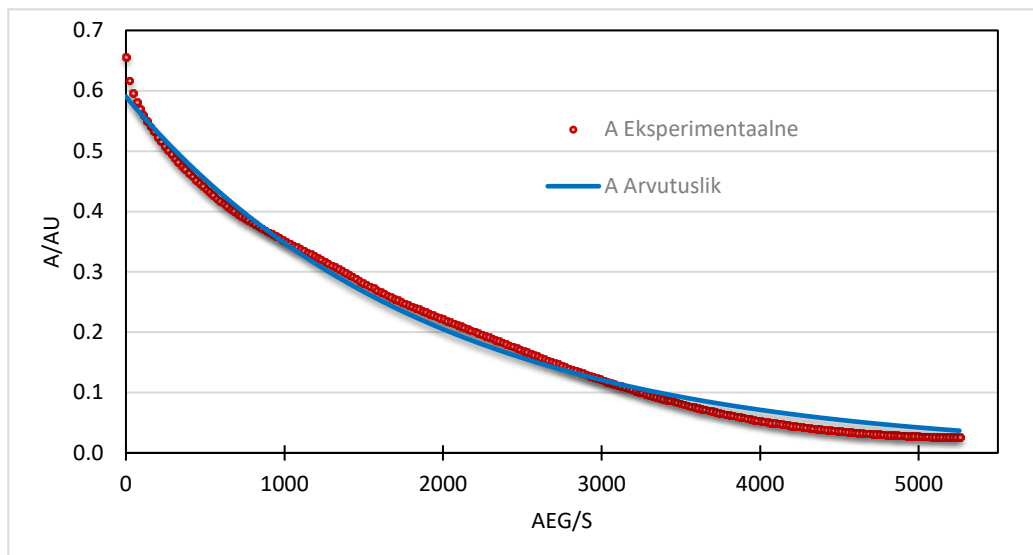
Kineetiliste kõverate analüüs on tähtis töö osa. Eelkõige tuleb määrata, mis on reaktsiooni aegade vahemik, mille järgi kineetilist kõverat konstrueerida võiks. Kui süsteem on suletud, siis peaks reaktsiooni kiiruskonstant konstantne olema ning kineetiline kõver ei tohiks sõltuda valitud ajavahemikust. Reaalselt võivad aga reaktsiooni lõpupoole hakata toimuma kõrvalprotsessid, mis on täheldatavad andmete hälbimise järgi eeldatavast kõverast. See tähendab, et kineetiliseks analüüsiks tuleb valida vähem punkte. Heaks indikaatoriks selle kohta, kas mudel klappib eksperimentaalsete punktidega piisavalt hästi, on eksperimentaalsete ja mudelipõhiste punktide vahede ruutude summa, samuti see, kas need vahed on juhusliku või süstemaatilise suuruse ja suunaga. Kui arvutatud punktide hälbed kineetilisest kõverast on süstemaatilised, siis see annab märku, et reaktsioonisegus ei kulge protsess ootuspäraselt või kulgeb lisaks uuritavale protsessile mõni muu keemilise reaktsioon.

3.2 Substraadi ja solvendi varieerimine

Töö esimeses etapis eksperimenteeriti erinevate substraatide ja solventidega, mis järel jäeti ühe substraadi (**Naz1**) ja ühe solvendi (MeCN) juurde.

Naz2 substraat sai sünteesitud hiljem. Kuna **Naz2** on toatemperatuuril märkimisväärselt stabiilsem kui **Naz1**, on üritatud minna üle just sellele ainele. **Naz2** neeldumisriba asub umbes 320 nm juures, mis on parem **Naz1** omast (umbes 280 nm), sest pikematel lainepikkustel on vähem tõenäoline potentsiaalsele segajate olemasolu.

Eksperimentide käigus selgus, et **Naz2** isomeeride reaktsioonivõime erineb ning see erinevus osutus väga tähtsaks. Selle tulemusena oli enamik eksperimendiseeriaid analüüsiks kõlbmatud, sest paralleelselt toimus kaks erineva kiirusega reaktsiooni, mistõttu teoreetiline kineetiline kõver klapis eksperimentaalsete andmetega halvasti (Joonis 6).

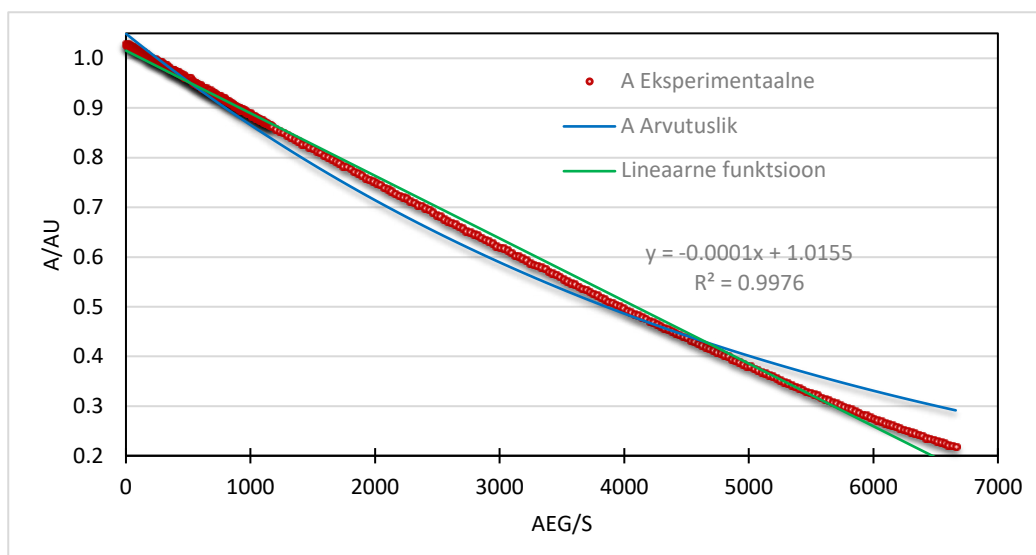


Joonis 6. Naz2 ainega reaktsioonisegu iseloomulik kineetiline kõver.

(18.02.20, Naz2, TfOH, MeCN, 7.10×10^{-5} M, 13.96 mol%, 0 ppm, UV-Vis, $\lambda = 315$ nm)

Nagu on Jooniselt 6 näha, on eksperimentaalse andmekogumi kokkulangevus teoreetilise kineetilise kõveraga halb: esineb selge süstemaalne hälve, mis tähendab, et protsess ei kulge ootuspäraselt. Alguses polnud veel selge, et need süstemaatilised hälbed on tingitud isomeeride erinevast reaktsioonivõimest, seega tehti rohkem katseid. Teised katseseeriad kinnitasid, et probleem on substraadis ning sealtpeale viidi töö täielikult üle **Naz1** substraadi peale. Joonisel 6 toodud kineetiline kõver oli moodustatud spektrite seeriast mis on leitav lisades, Lisa 2 (Joonis 19).

Solventidest kasutati põhiliselt atsetonitriili. 1,2-dikloroetaaniga tehti mõned katsed, mis kinnitasid, et MeCN on parem solvendi valik. DCE madalama polaarsuse tõttu võib reaktsioon kulgeda mõnevõrra teistsuguse mehhanismi järgi, mis omakorda saab mõjutada reaktsiooni järku. 1,2-dikloroetaanis teostatud katsed enamasti viitasid, et tegemist on segakineetikaga: saadud andmeid ei saanud lähendada ei lineaarse funktsiooniga, mis vastab 0. järerule, ega eksponentsiaalse funktsiooniga võrrandi (7) abil, mis vastab 1. järerule.



Joonis 7. 1,2-dikloroetaaniga reaktsioonisegu iseloomulik kineetiline kõver.

(16.09.20, Naz1 b1, TfOH, DCE, 1.25×10^{-4} M, 10.08 mol%, 0 ppm, UV-Vis, $\lambda = 307$ nm)

Joonisel 7 on sirge roheline joonega tähistatud lineaarne funktsioon, mis on eksperimentaalsete andmete lähendus nullindat järgule vastavale kineetilisele kõverale. Eksperimentaalsetel andmetel esineb süstemaatiline hälve mõlemast mudelist. Valdaval enamusel katsetes, kus solvendina oli kasutatud DCE, esineb sarnane trend, seega otsustati minna täielikult üle atsetonitriili kasutamisele.

3.3 Katalüsaatorite varieerimine

Võimalike katalüsaatorite mitmekesisus on käesoleva töö seisukohast väga oluline, sest eesmärk on leida sobiv mudelreaktsioon hapete kui katalüsaatorite katalüüsivõime kvantitatiivseks uurimiseks.

Selles ja ka järgnevas peatükis osutub andmetöötluses kõige olulisemaks määratavaks parameetrikis kiiruskonstant k_1 . Kiiruskonstandi mugav väljendusviis on selle negatiivne kümnendlogaritm $-\log(k_1)$, mida kasutatakse selles töös k_1 asemel. Mida suurem on $-\log(k_1)$, seda aeglasem on reaktsioon (ühe ühiku võrra vähenemine tähendab kümnekordset kiiruse kasvu).

Katalüsaatorite varieerimine tõi esile tõsise probleemi, milleks on tulemuste halb päevadevaheline korratavus. Mõned katsed olid tehtud **Naz2** ainega, seega nendes oli probleem juba selgeks tehtud. Siiski oli **Naz1** ainega kohati näha sarnast olukorda. Seega otsustati keskenduda kõigepealt sellele, et eksperimendimeetodika sel määral paika häälestada, et saavutada tulemuste rahuldav korratavus. Selleks otsustati välja valida üks

katalüsaator ja temale vastav optimaalne mol% ning varieerida teisi reaktsiooni läbiviimise parameetreid.

Katalüsaatoriks valiti TfOH. Valiku põhjustas eelkõige see, et reaktsioonidel, milles on katalüsaatorina kasutatud TfOH, oli eksperimentaalsete andmete kokkulangevus esimest järku reaktsiooni võrrandi põhjal arvutatud kineetilise kõveratega kõige täpsem. Lisaks oli valiku tegemise hetkeks trifluorometaansulfoonhappega tehtud kõige rohkem katseid. Optimaalsed katalüsaatori mol% väärtused, mis on 10 mol% UV-Vis meetodikas ja 1 mol% TMR meetodikas, olid samamoodi hästi teada. Viimaseks põhjuseks on see, et TfOH on kommertsiaalselt kättesaadav ja piisavalt odav ning töögrupis on seda piisavas koguses. Mõnede teiste katalüsaatorite abil saadud kineetilised kõverad on leitavad lisadest, Lisa 5.

On ootuspärane, et reaktsiooni kiiruskonstant on seotud katalüsaatori kontsentratsiooniga (mille väljendusviisiks on käesolevas töös mol%). Samas, selle seose täpne iseloom ei ole ette teada.

3.4 Vee kontsentratsiooni varieerimine

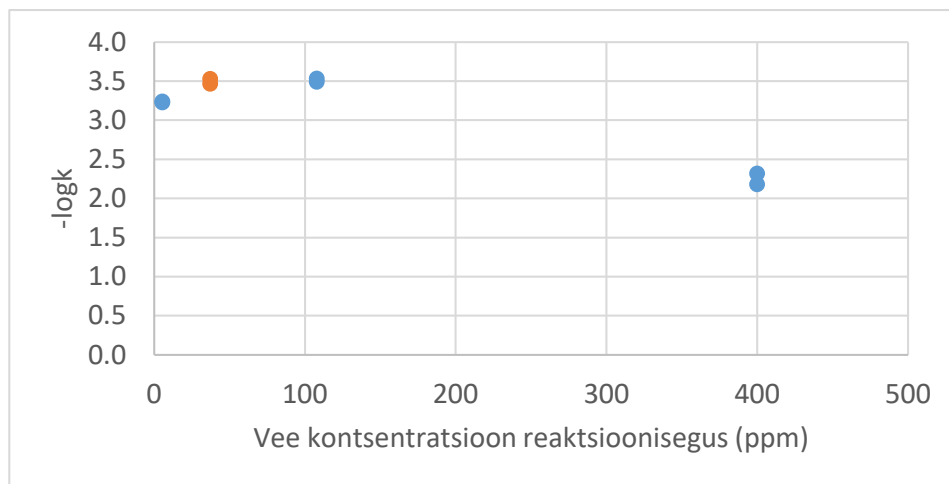
Vesi osutub oluliseks reaktsioonisegu komponendiks, kuna sisaldub vähesel määral ka veevabades lahustites ning tänu oma keemilisele aktiivsusele mõjutab vesi paljusid protsesse ka madalas kontsentratsioonis. TMR meetodikas on veesisalduse mõõtmine veel olulisem, sest vesi võib tungida TMR tuubi veeauru kujul õhust. Sellest tulenevalt on oluline selgeks teha, kui ulatuslik vee mõju tegelikult on. Käesolevas töös uuriti reaktsioone veesisaldusega 0 ppm – 400 ppm.

Vee lisamiseks valmistati vee lahus atsetonitriilis kontsentratsiooniga 3073 ppm, mis määrati KF tiitrimise abil. Vee lahust lisati reaktsioonisegusse süstla abil. Kaalumise teel määrati lisatud vee kontsentratsioon reaktsioonisegus. TMR mõõtmiste korral teostati reaktsiooni lõpetamise järel reaktsioonisegu KF tiitrimine, et veenduda, et vee kogus on konstantseks jäänud.

3.4.1 TMR katsed

Enamik mõõtmisi teostati UV-Vis meetodikaga, kuid alustati mõõtmisi TMR meetodikat kasutades. Katsete tulemused on nähtavad Joonisel 8, millel on kujutatud 4 katsest saadud andmed. Substraadi kontsentratsioonid jäävad vahemikku $(1.02 \pm 0.07) \times 10^{-2}$ M. Oranži värvi punktid vastab katalüsaatori moolprotsendile 0.68 mol%, sinised punktid vastavad

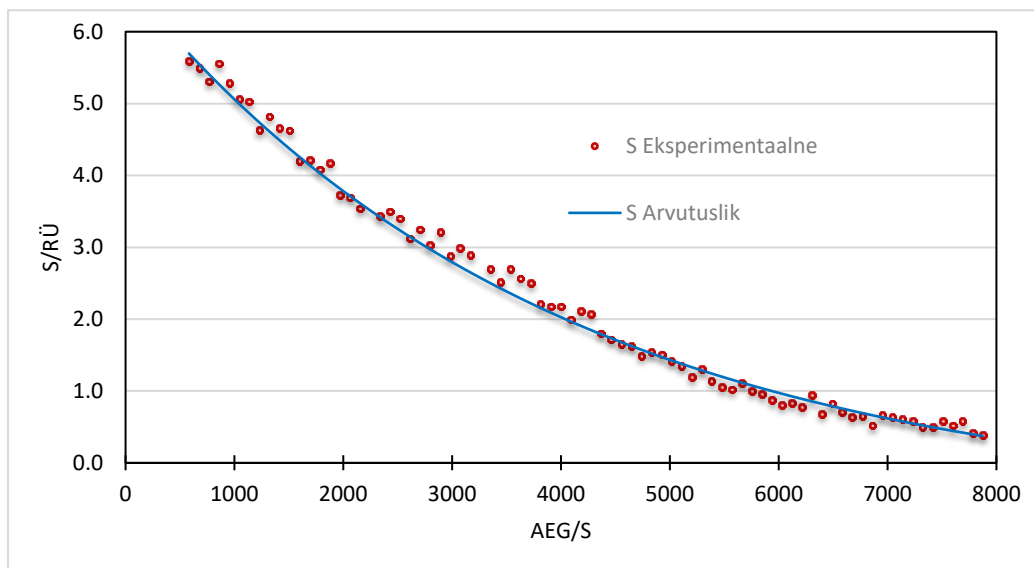
katalüsaatori moolprotsendile vahemikus 1.01 kuni 1.07 mol%. Täpsemad andmed reaktsioonide kohta on leitavad lisadest, Lisa 6. Samale veesisaldusele vastab graafikul kaks punkti, sest igas katses on $-\log(k_1)$ määratud integreerides kahte erinevat substraadi vesinike multipletti (vesinikud 1 ja 2 Joonisel 4). Lisaks oli tehtud 5 katset, mille tulemustest oli jälgitav lineaarne trend, mis viitab segakineetikale, ning 3 katset, kus reaktsioon oli erinevatel eksperimentaalsetel põhjustel kas liiga kiire või liiga aeglane. Nende eksperimentide tulemusi graafikule ei kantud.



Joonis 8. TMR meetodikaga mõõdetud: $-\log(k_1)$ sõltuvus vee kontsentratsioonist.

$$C(\text{substraat}) = (1.02 \pm 0.07) \times 10^{-2} \text{ M, mol\%} = 1.04 \pm 0.03 \text{ mol\%}$$

Saadud tulemustest võib näha, et vesi aeglustab reaktsiooni toimumist teatud kontsentratsioonini, millest kõrgematel kontsentratsioonidel hakkab vesi reaktsiooni kiirendama. Joonisel 9 on toodud kineetilise kõvera näide, mida saab TMR meetodikaga saadud andmete andmetöötlusel. RÜ tähendab joonisel ruutühikut.

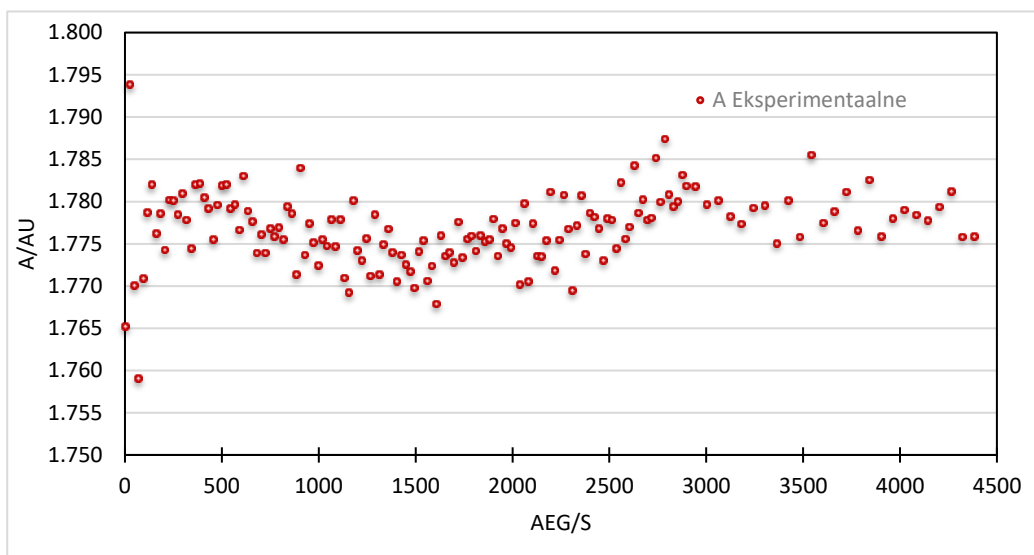


Joonis 9. Tüüpiline TMR meetodikaga saadud kineetiline kõver.

(14.10.20, Naz1 b1, TfOH, MeCN, 1.10×10^{-2} M, 1.02 mol%, 108 ppm, TMR, $\delta = 6.61$ ppm)

3.4.2 UV-Vis katsed

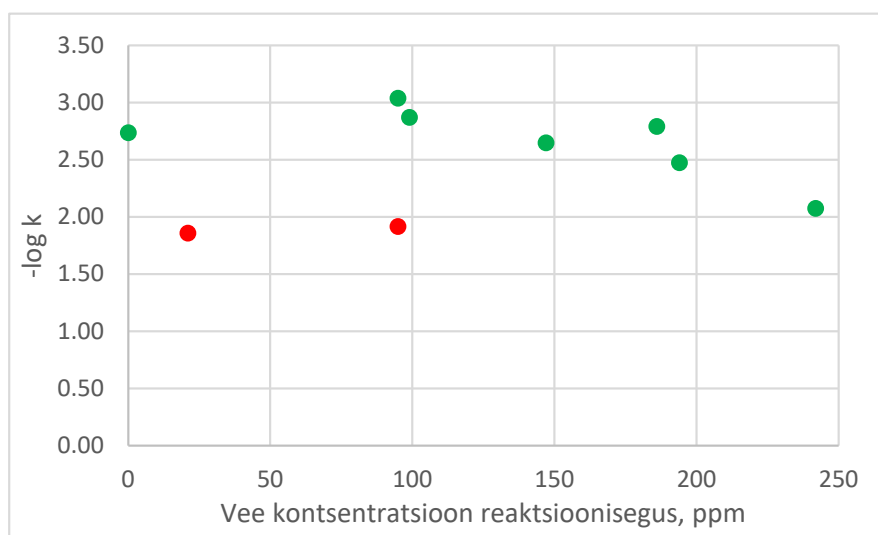
UV-Vis meetodikaga uuriti kõigepealt reaktsioonisegu, kuhu oli lisatud vett, aga polnud lisatud katalüsaatorit, et näha, kas puhas vesi on võimeline katalüüsima Nazarovi tsükliseerumisreaktsiooni. Tulemustest, mis on toodud Joonisel 10, on näha, et katalüsaatorita reaktsioonisegu neeldumine ajas on konstantne, millest saab järeldada, et puhas vesi ei katalüüsi uuritavat keemilist reaktsiooni.



Joonis 10. Katalüsaatorita reaktsioonisegu neelduvuse sõltuvus ajast.

(06.04.21, Naz1 b2, -, MeCN, 9.39×10^{-5} M, 0 mol%, 102 ppm, UV-Vis, $\lambda = 307$ nm)

Vee mõju uurimiseks $(7.03 \pm 0.3) \times 10^{-5}$ M substraadi (v.a üks katse, milles substraadi kontsentratsioon oli 9.15×10^{-5} M) ja 10.0 ± 0.4 mol% katalüsaatori sisalduse juures oli kokku tehtud 12 katset. Joonisel 11 on toodud tulemused. Kaheteistkümnest katsest oli välja jäetud kolme katse tulemused, sest saadud kõverad viitasid segakineetika esinemisele. Täpsemad andmed reaktsioonide kohta on leitavad lisadest, Lisa 6.



Joonis 11. UV-Vis meetodikaga mõõdetud $-\log(k_1)$ sõltuvus vee kontsentratsioonist.

Katsed olid tehtud kolmel erineval päeval. Rohelise värviga on tähistatud punktid, mis hästi täiendavad TMR meetodikaga saadud tulemusi. See tähendab, et esineb maksimum (ka umbes 100 ppm), millest kõrvale kaldumine viib reaktsiooni kiirendamiseni. Punase värviga on tähistatud punktid, mis oluliselt hälbivad olemas olevatest tulemustest. Teoreetiliste kineetiliste kõverate kokkulangevus reaalse andmetega on hea kogu reaktsiooni ulatuses, kõverad on sarnased Joonisel 5 toodud kõverale. Rohkem andmeid selle graafiku kohta saab leida lisadest.

3.4.3 Järeldused vee mõju kohta Nazarovi reaktsioonile

Autori saadud tulemused näitavad, et olenevalt vee sisaldusest võib vesi reaktsiooni kiirendada või aeglustada. Nende tulemuste põhjal võib püstitada hüpoteesi, et vesi mõjutab reaktsiooni kiirust kolmel moel:

- (1) Vesi seob katalüüsiva happe prootoneid ja vähendab neutraalsel kujul esineva happe kontsentratsiooni. Tekkinud solvateeritud H_3O^+ on ka ise katalüüsiva võimega, kuid

on nõrgemad happed kui TfOH (pK_a 2.2 vs 0.7). See faktor alandab reaktsiooni kiirust.

(2) Vee kontsentratsiooni tõustes liitub esmaselt tekkinud H_3O^+ iooniga veel vee molekule,²⁷ vähendades veelgi selle happelisust. See faktor alandab reaktsiooni kiirust.

(3) Vesi kui polaarne molekul, millel on nii vesiniksideme donoorsed kui ka vesiniksideme aktseptoorsed võimed, aitab stabiliseerida tugeva laengeraldusega (sisuliselt zwitterioonset) aktiveeritud kompleksi ja seeläbi alandab aktivatsioonienergiat ja tõstab reaktsioonikiirust.

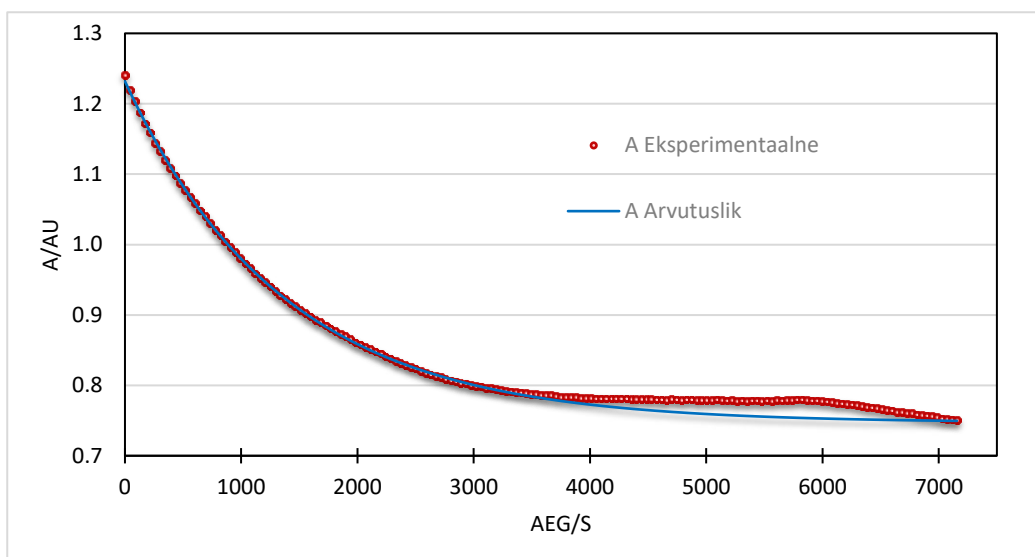
Ilmselt on madalate vee sisalduste juures ülekaalus pigem kaks esimest faktorit, samas, kui kõrgema vee sisalduse juures domineerib kolmas faktor. Järeldus, mida võib saadud tulemustest teha, on see, et vesi mõjutab Nazarovi tsükliiseerumisreaktsiooni olulisel määral, aga täpsemad asjaolud vajavad veel uurimist.

3.5 Nazarovi tsükliiseerumisreaktsiooni sobivus mudelreaktsiooniks

3.5.1 Päevadevaheline korratavus

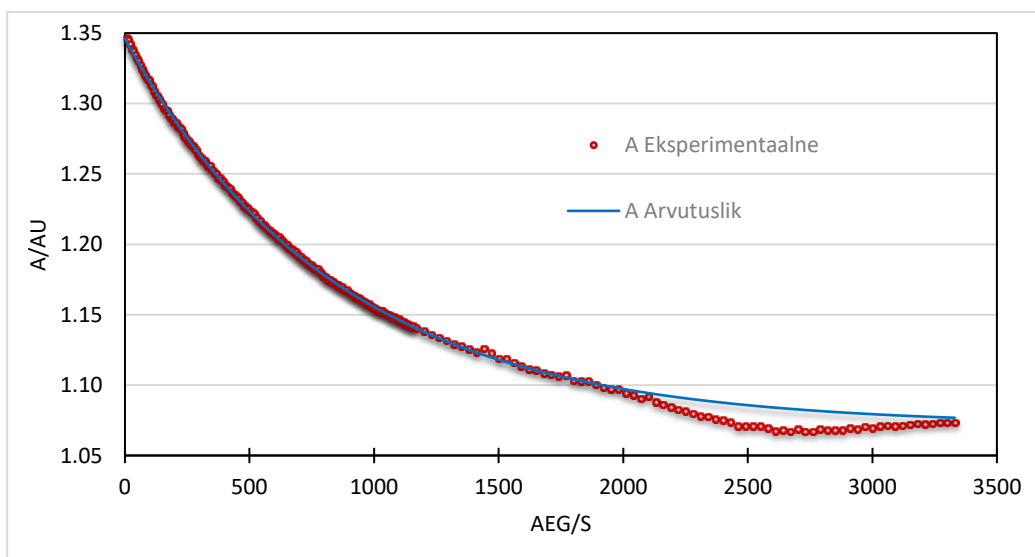
Selleks, et teha lõppjärelendus selle kohta, kas Nazarovi tsükliiseerumisreaktsioon sobib mudelreaktsiooniks, tehti veel mõned eksperimendiseeriad.

Nagu oli mainitud peatükis 3.3, on selle reaktsiooni korral päevade vaheline korratavus tagasihoidlik. Selle nähtuse täpsemaks uurimiseks tehti katseseeriad, mille läbiviimise tingimused oleksid võimalikult sarnased. Näidetena on toodud 2 katset (Joonis 12 ja 13), mille teostamise kuupäevade vahe on enam kui 8 kuud.



Joonis 12. Esimese katse kineetiline kõver.

(14.01.20, Naz1 b1, TfOH, MeCN, 7.73×10^{-5} M, 13.88 mol%, 0 ppm, UV-Vis, $\lambda = 284$ nm)



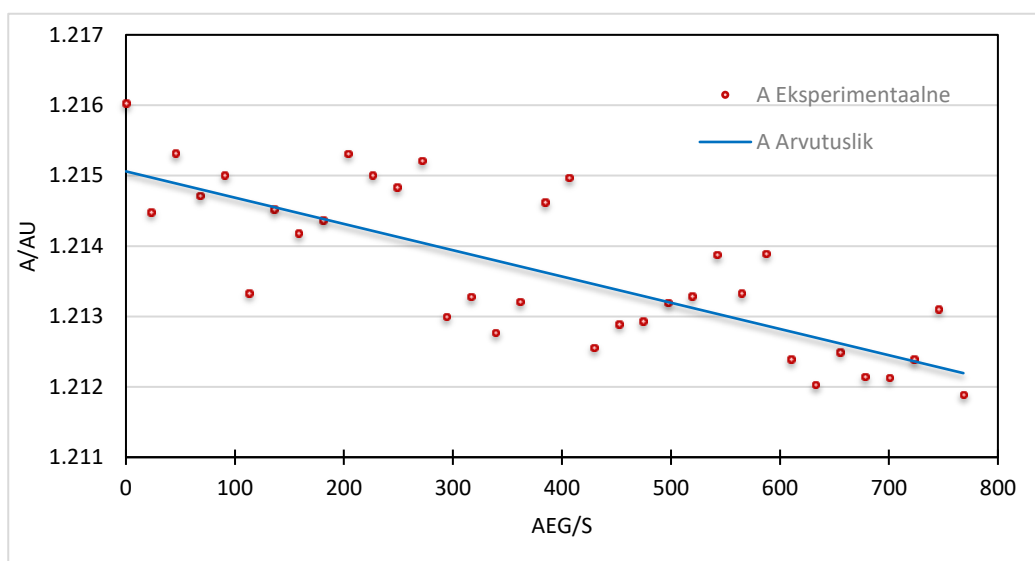
Joonis 13 Teise katse kineetiline kõver.

(23.09.20, Naz1 b1, TfOH, MeCN, 7.77×10^{-5} M, 12.87 mol%, 0 ppm, UV-Vis, $\lambda = 284$ nm)

Saadud $-\log(k_1)$ väärtused olid vastavalt 3.13 ja 2.93. Teises katses tehtud reaktsioon oli selgelt kiirem, samas kui katalüsaatori mol% in mõnevõrra madalam, kuid kiiruste vahe ei ole väga suur. Mõlemal kõveral on jälgitavad kõrvalekalded mudelist, kui enamik reaktsioonist on juba ära toimunud. Siiski need kõrvalekalded ei takista andmetöötlust, sest algavad vastavalt 3200 ja 2000 s kandis. Arvutuslik kõver konstrueeriti mõlemal korral lõppu jäävaid punkte arvestamata. Käesolevatest katsetest võib järeldada, et Nazarovi tsükliseerumisreaktsiooni päevadevaheline korratavus Brønsted'i happeid katalüsaatoritena kasutades on siiski piiratud.

3.5.2 Reaktsiooni kiiruse sõltuvus katalüsaatori moolprotsendist

Käesoleva töö raames tehti mitu katseseeriat, milles varieeriti ainult mol% ning kõiki teisi suurusid üritati hoida võimalikult konstantsetena. Tihti tekkis olukord, milles juba reaktsiooni algkiirus oli väga madal. Siis kasutati järgmiseks katseks sama reaktsioonisegu, kuhu täiendavalt lisati happelist katalüsaatorit ning mõõtmised käivitati uuesti. Sellise katseseeria näide on toodud Joonistel 14 ja 5. Esialgne mol% reaktsioonisegus oli 3.29 %, mida tõsteti happe lisamisega 5.45 %-ni.



Joonis 14 Esimese katse kineetiline kõver.

(30.03.21, Naz1 b1, TfOH, MeCN, 7.02×10^{-5} M, 3.29 mol%, 0 ppm, UV-Vis, $\lambda = 280$ nm)

Käesolevad katsed demonstreerivad, et suhteliselt väike mol% suurenemine (mol% suurenes umbes 1.66 korda) tagab väga suure reaktsiooni kiiruse kasvu. Arvutatud $-\log(k_1)$ väärtused on vastavalt 5.47 ja 2.91. Samas ei ole selline seos monotoonne, sest teistel päevadel on sarnased katsed suurema moolprotsendiga taganud suurema $-\log(k_1)$ väärtuse ehk väiksema kiiruse (vt eelmine peatükk).

4. Kokkuvõtte ja töö edasiarendamise võimalused

Orgaaniliste hapete mõju uurimine reaktsioonide kineetikale Nazarovi tsükliseerumisreaktsiooni näitel

Gleb Maksimov

Käesolevas töös tehti katseid Nazarovi tsükliseerumisreaktsiooniga kasutades katalüsaatoritena orgaanilisi Brønsted'i happeid, et välja selgitada, kas reaktsioon sobib mudelreaktsioonina Brønsted'i hapete kui katalüsaatorite karakteriseerimiseks. Mõõtmisi teostati kasutades UV-Vis spektrofotomeetriat ja tuumamagnetresonantspektromeetriat.

Andmete analüüsimisel kasutati arvutatud reaktsioonide kiiruskonstante, eeldades et tegemist on esimest järku reaktsiooniga. Samuti kasutati graafikuid, millele kanti eksperimentaalselt saadud andmeid, ning funktsiooni, mis vastas esimest järku reaktsiooni avaldisele. Funktsiooni lähendati eksperimentaalselt saadud andmetega vähimruutude meetodi abil.

Katsed näitasid, et reaktsiooni iseloom ja selle kiirus sõltuvad tugevalt mitmetest parameetritest. Lihtsustamaks tulemuste tõlgendamist kasutati selles töös enamasti ainult ühte lähteainet, ühte lahustit ja ühte happelist katalüsaatorit. Kõige suuremateks probleemideks osutusid piiratud päevadevaheline korratavus ning ebajärjepidev katalüsaatori moolprotsendi ja vee kontsentratsiooni mõju reaktsiooni kiirusele.

Käesolevad tulemused on ootuspärased, kuna Nazarovi tsükliseerumisreaktsiooni on uuritud, kasutades katalüsaatoritena enamasti Lewis' e happeid ning Brønsted'i happeid ei ole katalüsaatoritena levinud. Siiski lähtudes töö eesmärgist ei ole võimalik üheselt kinnitada, et see reaktsioon sobib Brønsted'i hapete katalüütiliste võimete iseloomustamiseks. Käesolevat tööd võib arendada sooritades rohkem eksperimente, milles tuleb varieerida vee kontsentratsiooni ja katalüsaatori moolprotsenti. Samamoodi on mõttekas püüda leida keemilises mõttes parem substraat, millega teostada tsükliseerumisreaktsiooni.

Praegu saab käesolevas töös tehtud katseseeriade järgi väita, et Nazarovi tsükliseerumisreaktsioon ei sobi oma kapriisuse tõttu mudelreaktsioonina orgaaniliste Brønsted'i hapete katalüütilise võime uurimiseks. Siiski on potentsiaalselt võimalik järgnevate uurimiste abil reaktsiooni kulgemist optimeerida ning tehtud väidet ümber lükata.

5. Summary and possible next steps

Researching the influence of the organic acids on the kinetics of the reactions with the Nazarov cyclization reaction as an example

Gleb Maksimov

The main focus of this work was the Nazarov cyclization reaction, featuring organic Brønsted acids as catalysts. The experiments with this reaction were done to determine whether it can be used as a model reaction for organic Brønsted acids to characterize their catalytic ability. The measurements were conducted using UV-Vis spectrophotometry and nuclear magnetic resonance spectrometry.

Data analysis was carried out with the assumption that the Nazarov cyclization reaction is a first-order reaction. Graphics, that featured experimental points and calculated first-order reaction function, were used. The function was approximated to match experimental data as closely as possible using the least-squares method and the first order rate constant was determined.

Experiments showed that reaction's nature, as well as its rate, strongly depend on several parameters. Therefore, only one substrate, one solvent, and one acidic catalyst were mainly used throughout the work. The biggest problems turned out to be poor repeatability and inconsistent influence of water concentration and the mole percent of acidic catalyst on the reaction rate.

The obtained results were expected because the Nazarov cyclization reaction has been researched using mainly Lewis acids as catalysts. Brønsted acids as catalysts, however, are less common for this reaction. Still, it is not possible to unequivocally declare that this reaction is suitable for characterizing the catalytic properties of Brønsted acids. The future development of this work consists of doing more experiments, altering the mole percent of an acidic catalyst, as well as the water concentration. Also, potential major improvements may be achieved if some more suitable substrate is to be found.

Based on the experiments done for this work, it is possible to state that the Nazarov cyclization reaction is not suitable as a model reaction for organic Brønsted acids to characterize their catalytic ability. However, it may be possible to optimize and improve the reaction with future experiments and therefore achieve the opposite conclusion.

Kirjanduse loetelu

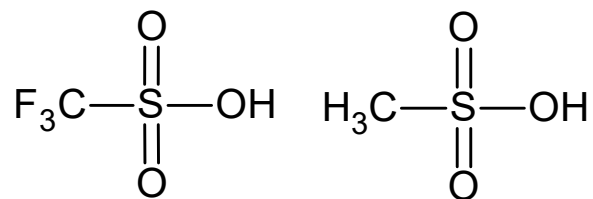
- (1) Santen, R. A. van; Niemantsverdriet, H. *Chemical Kinetics and Catalysis*, 1995th edition.; Springer: New York, 1995.
- (2) Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*; University Science: Sausalito, CA, 2005.
- (3) Mota, C. J. A.; Henriques, C. A.; Fraga, M. A. Editorial. *Molecular Catalysis* **2018**, *458*, 115. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.08.025>.
- (4) Frontier, A. J.; Collison, C. The Nazarov Cyclization in Organic Synthesis. Recent Advances. *Tetrahedron* **2005**, *61* (32), 7577–7606. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.05.019>.
- (5) Terada, M. Binaphthol-Derived Phosphoric Acid as a Versatile Catalyst for Enantioselective Carbon–Carbon Bond Forming Reactions. *Chem. Commun.* **2008**, No. 35, 4097. <https://doi.org/10.1039/b807577h>.
- (6) Muller, P. Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66* (5), 1077–1184. <https://doi.org/10.1351/pac199466051077>.
- (7) Atkins, P.; Paula, J. de; Keeler, J. *Atkins' Physical Chemistry 11e*, 11th edition.; Oxford University Press: Oxford, United Kingdom ; New York, NY, 2018.
- (8) Upadhyay, S. K. *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*; Springer Science & Business Media, 2007.
- (9) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9 edition.; Cengage Learning: Belmont, CA, 2013.
- (10) Harmer, M. A.; Junk, C.; Rostovtsev, V.; Carcani, L. G.; Vickery, J.; Schnepf, Z. Synthesis and Applications of Superacids. 1,1,2,2-Tetrafluoroethanesulfonic Acid, Supported on Silica. *Green Chem.* **2007**, *9* (1), 30–37. <https://doi.org/10.1039/B607428F>.
- (11) Motiwala, H. F.; Vekariya, R. H.; Aubé, J. Intramolecular Friedel–Crafts Acylation Reaction Promoted by 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-Propanol. *Org. Lett.* **2015**, *17* (21), 5484–5487. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b02851>.
- (12) Brenna, E.; Distante, F.; Gatti, F. G.; Gatti, G. Substituent and Catalyst Effects on GAC Lactonization of γ -Hydroxy Esters. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (7), 1497–1507. <https://doi.org/10.1039/C6CY02177H>.
- (13) Rueping, M.; Ieawsuwan, W.; Antonchick, A. P.; Nachtsheim, B. J. Chiral Brønsted Acids in the Catalytic Asymmetric Nazarov Cyclization—The First Enantioselective Organocatalytic Electrocyclic Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (12), 2097–2100. <https://doi.org/10.1002/anie.200604809>.
- (14) Wu, H.; Wang, Q.; Zhu, J. Organocatalytic Enantioselective Vinylogous Pinacol Rearrangement Enabled by Chiral Ion Pairing. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (49), 15411–15414. <https://doi.org/10.1002/anie.201609911>.
- (15) Tius, M. A. Cationic Cyclopentannulation of Allene Ethers. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36* (4), 284–290. <https://doi.org/10.1021/ar0200394>.
- (16) Kaupmees, K.; Tolstoluzhsky, N.; Raja, S.; Rueping, M.; Leito, I. On the Acidity and Reactivity of Highly Effective Chiral Brønsted Acid Catalysts: Establishment of an Acidity Scale. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (44), 11569–11572. <https://doi.org/10.1002/anie.201303605>.
- (17) Kütt, A.; Rodima, T.; Saame, J.; Raamat, E.; Mäemets, V.; Kaljurand, I.; Koppel, I. A.; Garlyauskayte, R. Yu.; Yagupolskii, Y. L.; Yagupolskii, L. M.; Bernhardt, E.; Willner, H.; Leito, I. Equilibrium Acidities of Superacids. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (2), 391–395. <https://doi.org/10.1021/jo101409p>.

- (18) Paenurk, E.; Kaupmees, K.; Himmel, D.; Kütt, A.; Kaljurand, I.; Koppel, I. A.; Krossing, I.; Leito, I. A Unified View to Brønsted Acidity Scales: Do We Need Solvated Protons? *Chem. Sci.* **2017**, *8* (10), 6964–6973. <https://doi.org/10.1039/C7SC01424D>.
- (19) Kütt, A.; Tshepelevitsh, S.; Saame, J.; Lõkov, M.; Kaljurand, I.; Selberg, S.; Leito, I. Strengths of Acids in Acetonitrile. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021* (9), 1407–1419. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202001649>.
- (20) Mäntele, W.; Deniz, E. UV–VIS Absorption Spectroscopy: Lambert-Beer Reloaded. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2017**, *173*, 965–968. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037>.
- (21) Harvey, D. *Modern Analytical Chemistry*, Web edition 2.1.; David Harvey: Boston, 2016.
- (22) Ouyang, J.; Kennemur, J. L.; De, C. K.; Farès, C.; List, B. Strong and Confined Acids Enable a Catalytic Asymmetric Nazarov Cyclization of Simple Divinyl Ketones. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (8), 3414–3418. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13899>.
- (23) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*, 7th edition.; Cengage Learning: Australia, 2017.
- (24) Lente, G. Facts and Alternative Facts in Chemical Kinetics: Remarks about the Kinetic Use of Activities, Termolecular Processes, and Linearization Techniques. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2018**, *21*, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2018.03.007>.
- (25) Reichardt, C.; Welton, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4 edition.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2010.
- (26) Cox, B. G. *Acids and Bases: Solvent Effects on Acid-Base Strength*; Oxford University Press, 2013. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199670512.001.0001>.
- (27) Chantooni, M. K.; Kolthoff, I. M. Reevaluation of the Formation Constants of the Hydrated Proton in Acetonitrile. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (8), 2236–2239. <https://doi.org/10.1021/ja00711a007>.
- (28) Chew, A. K.; Van Lehn, R. C. Quantifying the Stability of the Hydronium Ion in Organic Solvents With Molecular Dynamics Simulations. *Front. Chem.* **2019**, *7*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00439>.
- (29) He, W.; Herrick, I. R.; Atesin, T. A.; Caruana, P. A.; Kellenberger, C. A.; Frontier, A. J. Polarizing the Nazarov Cyclization: The Impact of Dienone Substitution Pattern on Reactivity and Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (3), 1003–1011. <https://doi.org/10.1021/ja077162g>.
- (30) Frontier, A. J.; Hernandez, J. J. New Twists in Nazarov Cyclization Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53* (9), 1822–1832. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00284>.
- (31) Aldrich Molecular Sieves - Technical Information Bulletin.
- (32) Kütt, A.; Leito, I.; Kaljurand, I.; Sooväli, L.; Vlasov, V. M.; Yagupolskii, L. M.; Koppel, I. A. A Comprehensive Self-Consistent Spectrophotometric Acidity Scale of Neutral Brønsted Acids in Acetonitrile. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (7), 2829–2838. <https://doi.org/10.1021/jo060031y>.
- (33) Leesment, A.; Kaljurand, I.; Trummal, A.; Kütt, A.; Netscher, T.; Bonrath, W.; Leito, I. Validation and Extension of the Gas-phase Superacidity Scale. *Rapid Commun Mass Spectrom* **2020**. <https://doi.org/10.1002/rcm.8598>.
- (34) Leito, I.; Raamat, E.; Kütt, A.; Saame, J.; Kipper, K.; Koppel, I. A.; Koppel, I.; Zhang, M.; Mishima, M.; Yagupolskii, L. M.; Garlyauskayte, R. Yu.; Filatov, A. A. Revision of the Gas-Phase Acidity Scale below 300 Kcal Mol⁻¹. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (29), 8421–8424. <https://doi.org/10.1021/jp903780k>.

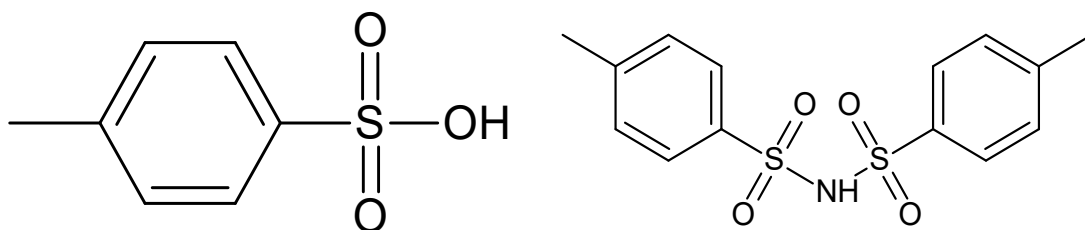
- (35) Perkampus, H.-H. *UV-VIS Atlas of Organic Compounds, 2E*, 2nd edition.; Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 1992.
- (36) *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*, 4th ed.; Gold, V., Ed.; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, 2019. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

Lisad

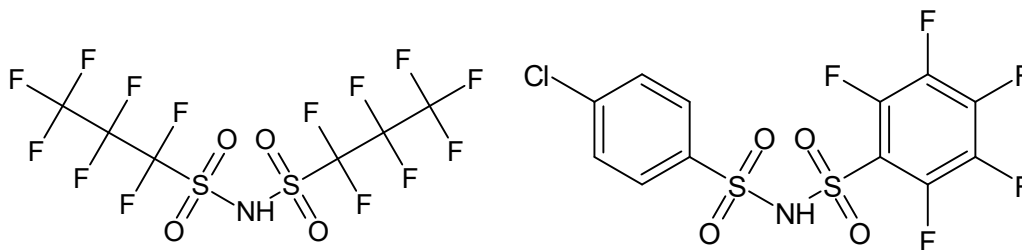
Lisa 1. Kasutatud happed ja nende struktuurvalemid



Joonis 15. Trifluorometaansulfoonhape ja metaansulfoonhape.

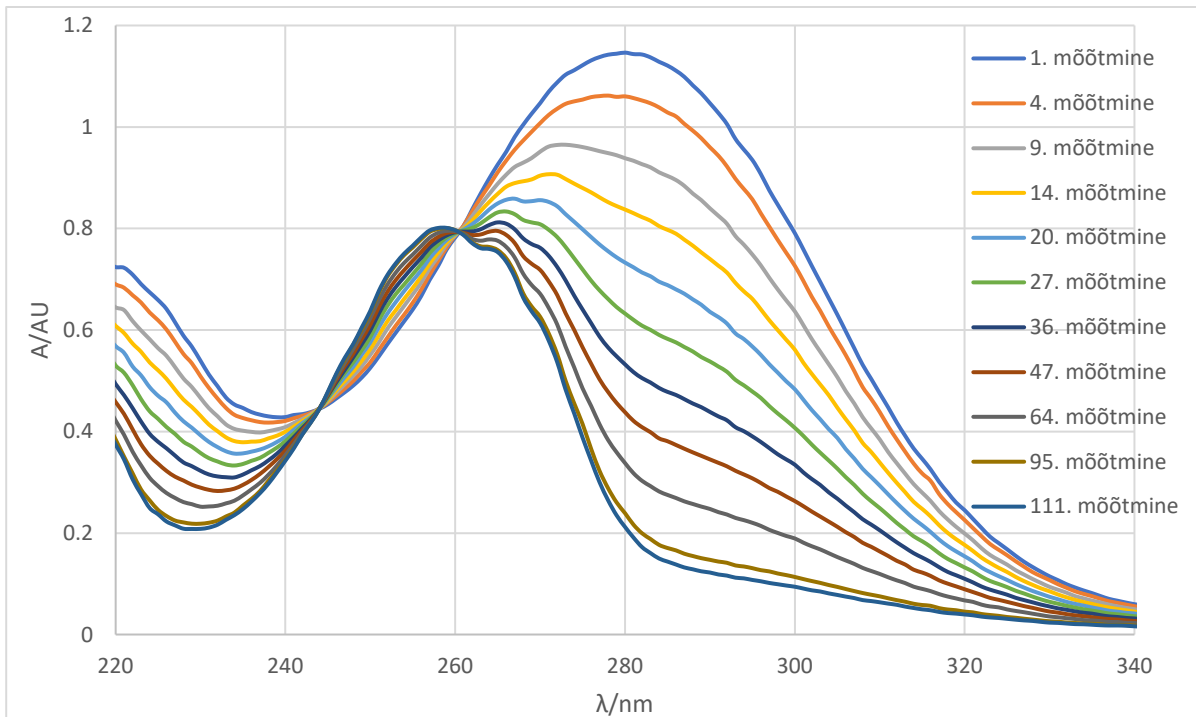


Joonis 16. para-tolueensulfoonhape ja bis[(para-tolueen)sulfoon]imiid.



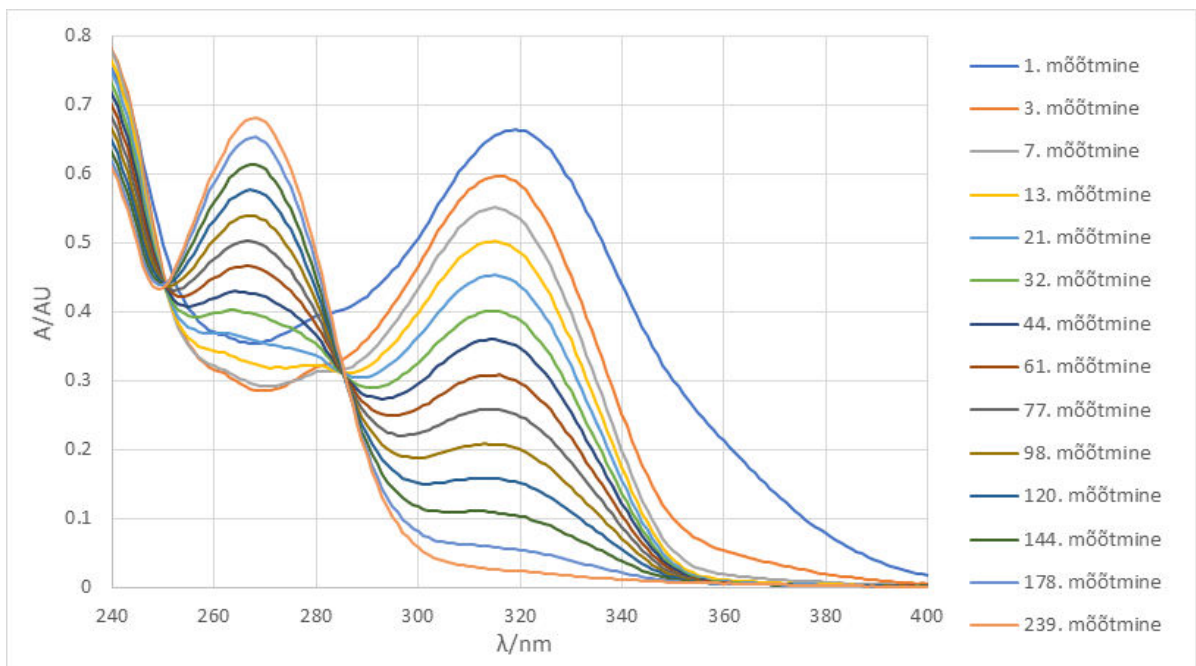
Joonis 17. bis(perfluoroplorüülsulfoon)imiid ja *N*-[(4-klorofenüül)sulfoonüül]perfluorofenüülsulfoonimiid.

Lisa 2. Tüüpilised Naz1 ja Naz2 UV-Vis spektrid



Joonis 18. Naz1 ainega reaktsioonisegu iseloomulik UV-Vis spekter.

(30.03.21, Naz1 b1, TfOH, MeCN, 7.00×10^{-5} M, 5.45 mol%, 0 ppm, UV-Vis)

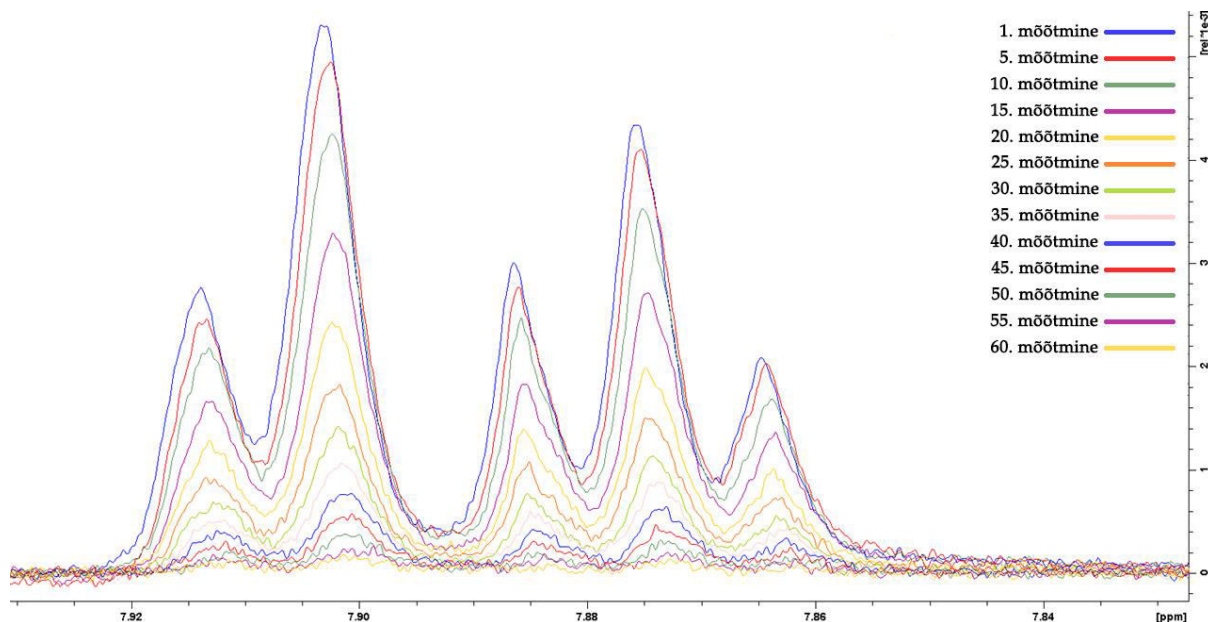


Joonis 19. Naz2 ainega reaktsioonisegu iseloomulik UV-Vis spekter.

(18.02.20, Naz2, TfOH, MeCN, 7.10×10^{-5} M, 13.96 mol%, 0 ppm, UV-Vis)

Lisa 3. Tüüpiline Naz1 TMR spekter

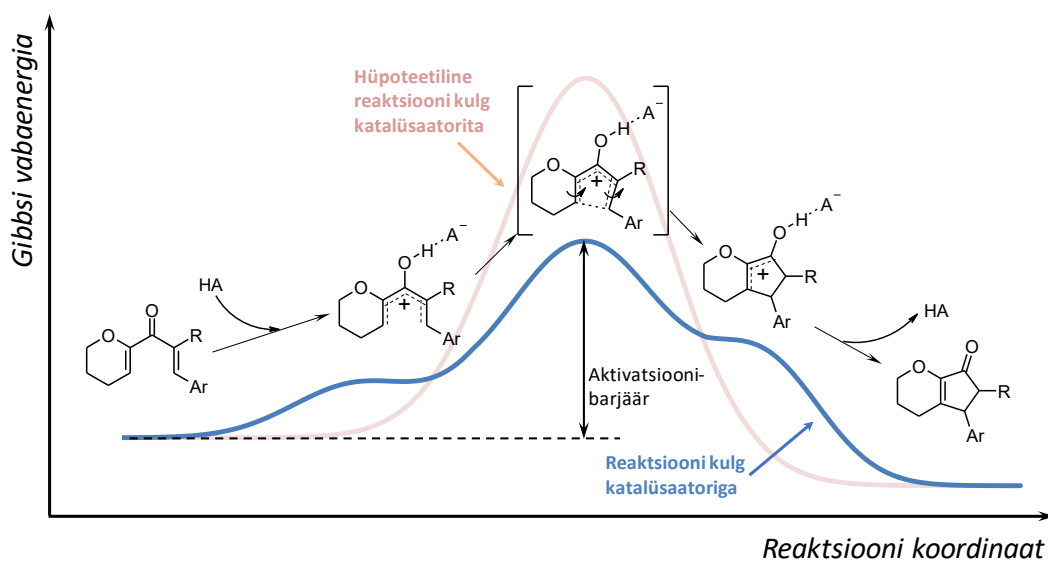
Käesolev spekterite seeria on saadud otsese väljundina TMR TopSpin 3.2 tarkvarast. Joonisel 20 on demonstreeritud piikide multipllett, mis vastab Joonisel 4 vesinikule 2. Keemilised nihked pole suhtelised, seega on peatükis 2.4.2 toodud keemilistest nihketest madalamad



Joonis 20. Naz1 ainega reaktsioonisegu iseloomulik UV-Vis spekter.

(04.11.20, Naz1, TfoH, MeCN, 1.02×10^{-2} M, 1.02 mol%, 0 ppm, TMR)

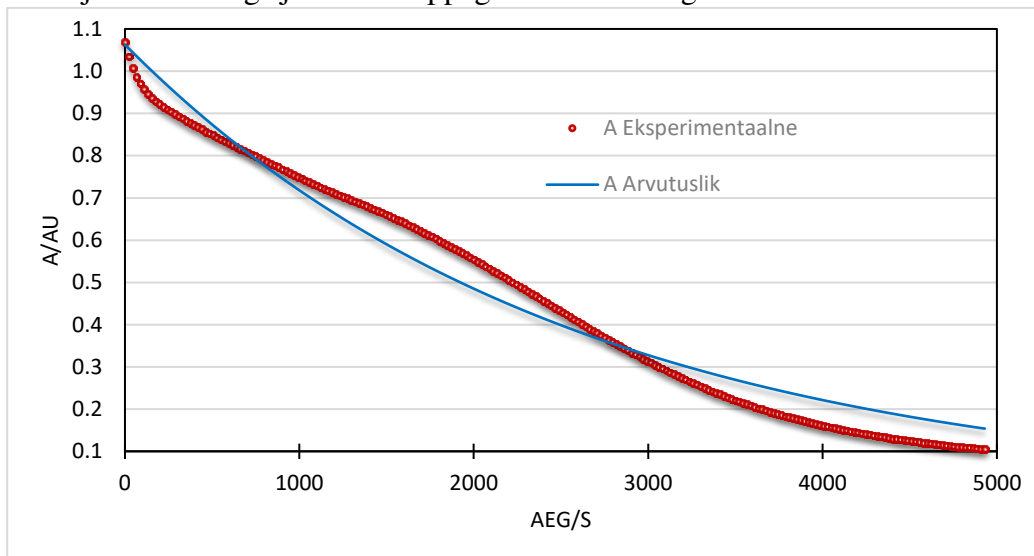
Lisa 4. Nazarovi reaktsiooni toimumise mehhanismi skeem



Joonis 21. Mehhanismi skeem.

Lisa 5. Täiendavad kineetiliste kõverate näited

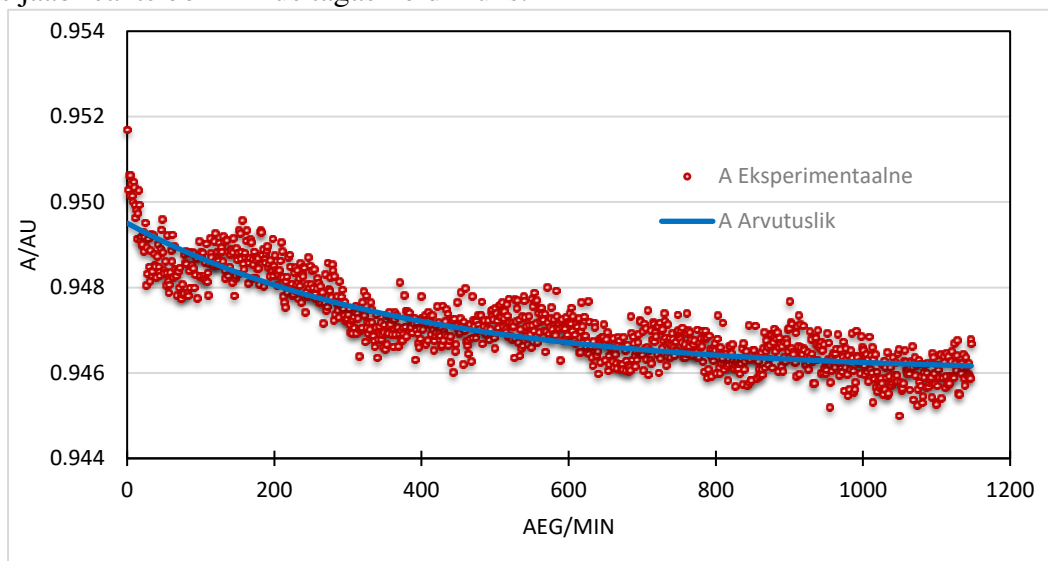
Katse **Naz2** ja substraadiga ja TfOH happega. Esinevad selged süstemaatilised hälbed.



Joonis 22. Naz2 substraadiga reaktsioonisegu kineetiline kõver.

(24.02.20, Naz2, TfOH, MeCN, 7.68×10^{-5} M, 9.62 mol%, 0 ppm, UV-Vis, $\lambda = 319$ nm)

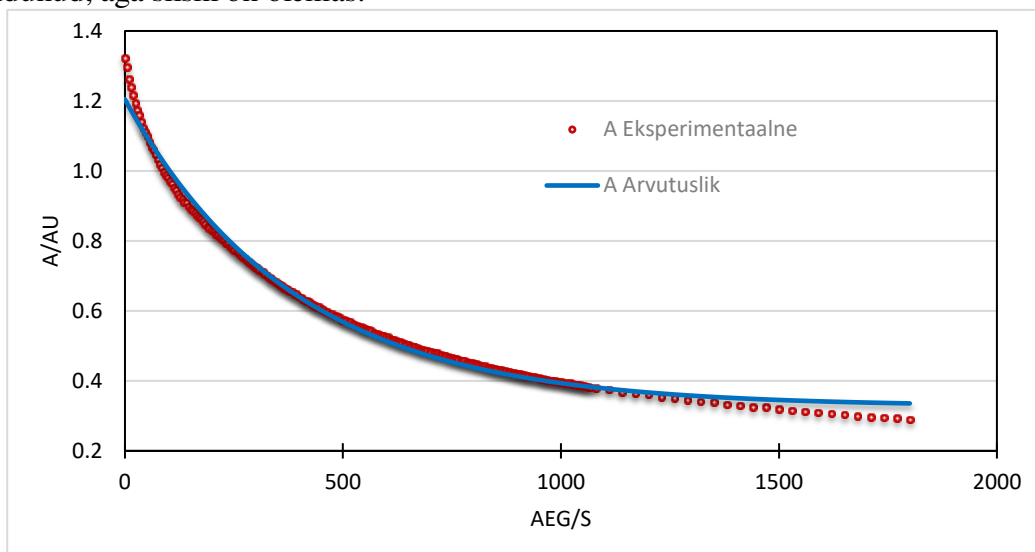
Katse **Naz1** substraadiga ja $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ happega. Eksperiment näitas, et ka suuremate mol% juures jääb reaktsiooni kiirus tagasihoidlikuks.



Joonis 23. $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ happega reaktsioonisegu kineetiline kõver.

(14.01.20, Naz1 b1, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, MeCN, 7.73×10^{-5} M, 8.24 mol%, 0 ppm, UV-Vis, $\lambda = 280$ nm)

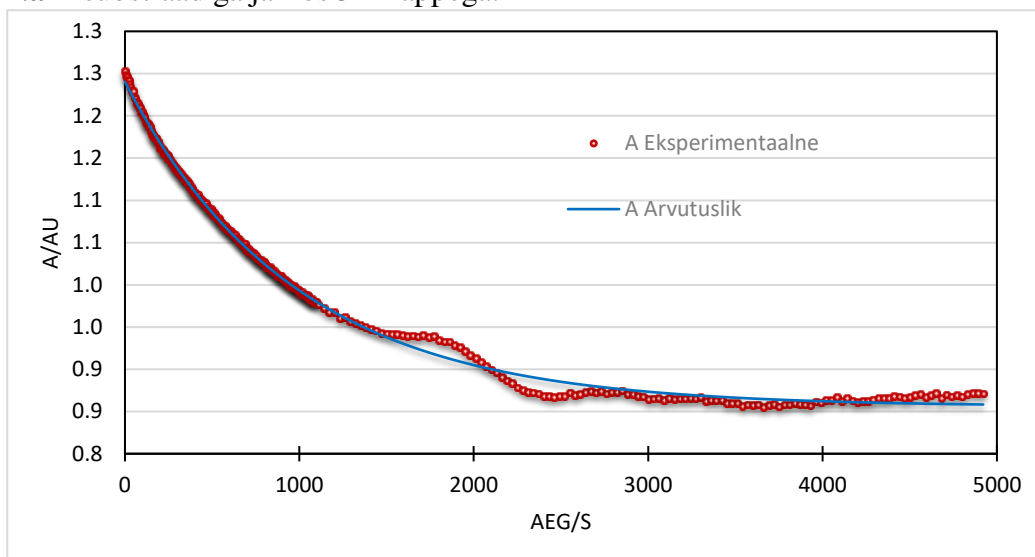
Katse **Naz2** substraadiga ja $(C_3F_7SO_2)_2NH$ happega. Süstemaatilised hälbed ei ole selgelt väljendunud, aga siiski on olemas.



Joonis 24. $(C_3F_7SO_2)_2NH$ happega reaktsioonisegu kineetiline kõver.

(11.08.20, Naz2, $(C_3F_7SO_2)_2NH$, MeCN, 8.00×10^{-4} M, 0.73 mol%, 0 ppm, UV-Vis, $\lambda = 387$ nm)

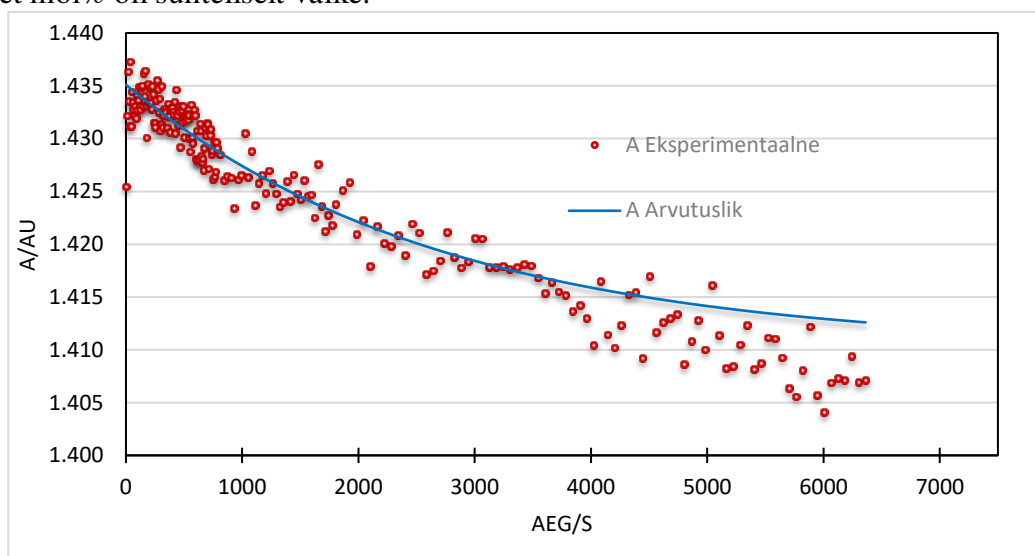
Katse **Naz1** substraadiga ja TosOH happega.



Joonis 25. TosOH happega reaktsioonisegu kineetiline kõver.

(23.03.20, Naz1 b1, TosOH, MeCN, 8.43×10^{-4} M, 1.03 mol%, 0 ppm, UV-Vis, $\lambda = 330$ nm)

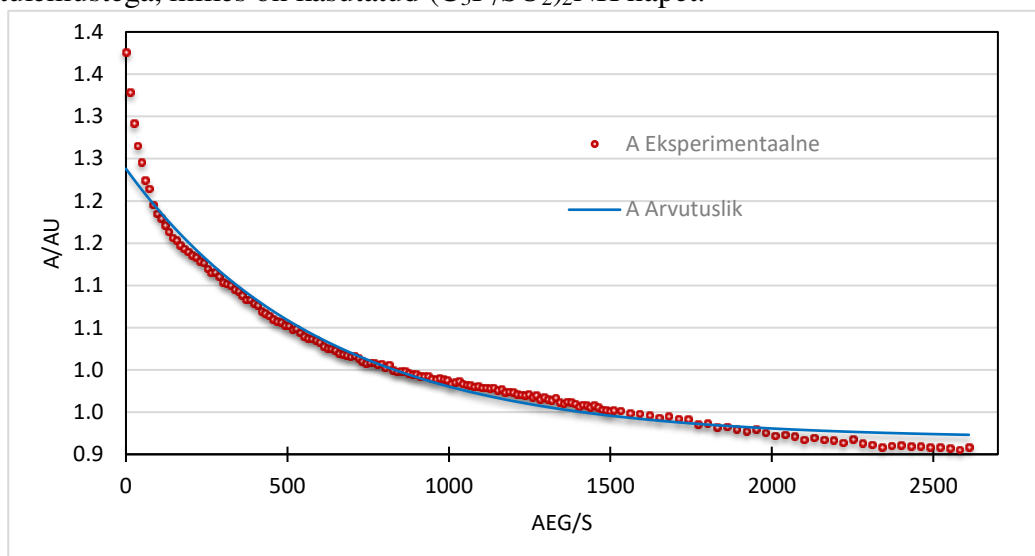
Katse **Naz2** substraadiga ja $(\text{Tos})_2\text{NH}$ happega. Tulemused on aktsepteeritavad, arvestades ka seda, et mol% oli suhteliselt väike.



Joonis 26. $(\text{Tos})_2\text{NH}$ happega reaktsioonisegu kineetiline kõver.

(30.03.20, Naz2, $(\text{Tos})_2\text{NH}$, MeCN, 7.99×10^{-4} M, 1.99 mol%, 0 ppm, UV-Vis, $\lambda = 387$ nm)

Katse **Naz2** substraadiga ja $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NHSO}_2\text{-C}_6\text{F}_5$ happega. Tulemused on võrreldavad katse tulemustega, milles on kasutatud $(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)_2\text{NH}$ hapet.



Joonis 27. $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NHSO}_2\text{-C}_6\text{F}_5$ happega reaktsioonisegu kineetiline kõver.

(13.08.20, Naz2, $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NHSO}_2\text{-C}_6\text{F}_5$, MeCN, 7.86×10^{-4} M, 5.08 mol%, 0 ppm, UV-Vis, $\lambda = 387$ nm)

Lisa 6. Peatükkides 3.4.1 ja 3.4.2 kirjeldatud mõõtmiste täpsed andmed

All olevad tabelid on vastavalt TMR ja UV-Vis metoodika põhjal tehtud katsete jaoks. Kõikides katsetes on kasutatud sama substraati (Naz1), sama happelist katalüsaatorit (TfOH) ja sama solventi (MeCN).

Tabel 4. TMR metoodika tulemuste andmed.

| Kuu-päev | C (substraat), M | C (katalüsaator), M | mol% | C (H ₂ O), ppm | δ, ppm | Temperatuur, °C | -log(k ₁) |
|----------|-----------------------|-----------------------|------|---------------------------|--------|-----------------|-----------------------|
| 14.10.20 | 1.10×10 ⁻² | 1.13×10 ⁻⁴ | 1.02 | 108 | 8.29 | 25.0 | 3.54 |
| | | | | | 6.61 | | 3.49 |
| 28.10.20 | 9.50×10 ⁻³ | 6.51×10 ⁻⁵ | 0.68 | 37.2 | 8.29 | | 3.47 |
| | | | | | 6.61 | | 3.53 |
| 04.11.20 | 1.02×10 ⁻² | 1.05×10 ⁻⁴ | 1.02 | 5.50 | 8.29 | | 3.23 |
| | | | | | 6.61 | | 3.24 |
| 05.11.20 | 1.02×10 ⁻² | 1.10×10 ⁻⁴ | 1.07 | 400 | 8.29 | | 2.32 |
| | | | | | 6.61 | | 2.18 |

Tabel 5. UV-Vis metoodika tulemuste andmed.

| Kuu-päev | C (substraat), M | C (katalüsaator), M | mol% | C (lisatud H ₂ O), ppm | λ, nm | Temperatuur, °C | -log(k ₁) |
|----------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------------------------|-------|-----------------|-----------------------|
| 23.03.21 | 6.89×10 ⁻⁵ | 7.12×10 ⁻⁶ | 10.3 | 0 | 280 | 23.1-23.6 | 2.73 |
| | 6.61×10 ⁻⁵ | 6.59×10 ⁻⁶ | 9.97 | 186 | 280 | 23.1 | 2.79 |
| | 7.12×10 ⁻⁵ | 7.01×10 ⁻⁶ | 9.84 | 95 | 310 | 23.1 | 3.04 |
| 30.03.21 | 6.97×10 ⁻⁵ | 6.61×10 ⁻⁶ | 9.49 | 242 | 310 | 23.0 | 2.07 |
| | 6.66×10 ⁻⁵ | 6.91×10 ⁻⁶ | 10.37 | 95 | 310 | 23.1 | 1.92 |
| | 6.88×10 ⁻⁵ | 7.10×10 ⁻⁶ | 10.31 | 21 | 310 | 22.5 | 1.86 |
| 06.04.21 | 9.15×10 ⁻⁵ | 9.69×10 ⁻⁶ | 10.58 | 99 | 310 | 22.8 | 2.87 |
| | 6.74×10 ⁻⁵ | 6.46×10 ⁻⁶ | 9.58 | 147 | 310 | 22.7 | 2.65 |
| | 7.33×10 ⁻⁵ | 7.29×10 ⁻⁶ | 9.95 | 194 | 310 | 22.6 | 2.87 |

INFOLEHT

Orgaaniliste hapete mõju uurimine reaktsioonide kineetikale Nazarovi tsükliseerumisreaktsiooni näitel

Käesolevas töös tehti katseid Nazarovi tsükliseerumisreaktsiooniga kasutades katalüsaatoritena orgaanilisi Brønsted'i happeid, et välja selgitada, kas reaktsioon sobib mudelreaktsioonina Brønsted'i hapete kui katalüsaatorite karakteriseerimiseks. Katsed näitasid, et reaktsiooni iseloom ja selle kiirus sõltuvad tugevalt mitmetest parameetritest. Kõige suuremateks probleemideks osutusid piiratud päevadevaheline korratavus ning ebajärjepidev katalüsaatori moolprotsendi ja vee kontsentratsiooni mõju reaktsiooni kiirusele. Käesolevat tööd võib arendada sooritades rohkem eksperimente, milles tuleb varieerida vee kontsentratsiooni ja katalüsaatori moolprotsenti. Samamoodi on mõttekas püüda leida keemilises mõttes parem substraat, millega teostada tsükliseerumisreaktsiooni. Praegu saab käesolevas töös tehtud katseseeriade järgi väita, et Nazarovi tsükliseerumisreaktsioon ei sobi oma kapriissuse tõttu mudelreaktsioonina orgaaniliste Brønsted'i hapete katalüütilise võime uurimiseks.

Märksõnad: Nazarovi tsükliseerumisreaktsioon, orgaanilised Brønsted'i happed, katalüsaatorid, $-\log(k_1)$, UV-Vis spektrofotomeetria.

Researching the influence of the organic acids on the kinetics of the reactions with the Nazarov cyclization reaction as an example

The main focus of this work was the Nazarov cyclization reaction, featuring organic Brønsted acids as catalysts. The experiments with this reaction were done to determine whether it can be used as a model reaction for organic Brønsted acids to characterize their catalytic ability.

Experiments showed that reaction's nature, as well as its rate, strongly depend on several parameters. The biggest problems turned out to be poor repeatability and inconsistent influence of water concentration and the mole percent of acidic catalyst on the reaction rate. The future development of this work consists of doing more experiments, altering the mole percent of an acidic catalyst, as well as the water concentration. Also, potential major improvements may be achieved if some more suitable substrate is to be found. Based on the experiments done for this work, it is possible to state that the Nazarov cyclization reaction is not suitable as a model reaction for organic Brønsted acids to characterize their catalytic ability.

Keywords: Nazarov cyclization reaction, organic Brønsted acids, catalysts, $-\log(k_1)$, UV-Vis spectrometry.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Gleb Maksimov

1.

Annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Orgaaniliste hapete mõju uurimine reaktsioonide kineetikale Nazarovi tsükliseerumisreaktsiooni näitel,

mille juhendajad on Prof Ivo Leito ja PhD Märt Lõkov,

1.1

reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil,

sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2

üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates 26.05.2023 kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2.

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

3.

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

Tartus, 26.05.2019