

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

Helerin Roomet

Happelisuse ja aluselisuse skaalade koostamine

1,2-difluorobenseenis

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Keemia

Juhendajad: Märt Lõkov, PhD

prof Ivo Leito, PhD

Tartu 2022

Sisukord

Kasutatud lühendid	3
1. Sissejuhatus.....	4
2. Kirjanduse ülevaade.....	5
2.1 Happe-aluse tasakaalud lahustes.....	5
2.2 Lahusti roll ainete happelis-aluseliste omaduste uurimisel	7
2.3 Lahustid happelis-aluseliste omaduste uurimiseks	9
2.4 Meetodid happelis-aluseliste omaduste uurimiseks.....	12
3. Eksperimentaalne osa.....	15
3.1 Kasutatud töövahendid.....	15
3.2 Kasutatud kemikaalid.....	16
3.3 Happelis-aluseliste tasakaalude uurimine	18
4. Tulemused ja arutelu.....	22
4.1 Ülevaade tulemustest	22
4.2 UV-Vis spektromeetrilise meetodi sobivus ainete pK_a väärtuste määramiseks 1,2-difluorobenseenis	25
4.3 Võrdlus teiste mittevesikeskkondadega	27
4.4 Hapete ja aluste tugevuse sõltuvus struktuurist	31
5. Kokkuvõte.....	36
6. Kasutatud kirjandus	37
7. Lisad.....	41

Kasutatud lühendid

a – aktiivsus

α – happe dissotsiatsioonimäär

A^λ – neelduvus lainepikkusel λ

DCE – 1,2-dikloroetaan

ΔpK_a – kahe happe pK_a väärtuste vahe

DFB – 1,2-difluorobenseen

DMSO – dimetüülsulfoksiid

ϵ_r – suhteline dielektriline läbitavus (konstant)

f – aktiivsuskoeffitsient

FT-IR – Fourier' teisendusega infrapunane (spektromeetria)

K_a – happe dissotsiatsioonikonstant

K_{auto} – autoprotolüüsikonstant

MeCN – atsetonitriil

pK_a – happe dissotsiatsioonikonstandi negatiivne kümnendlogaritm

pK_{aH} – aluse konjugeeritud happe dissotsiatsioonikonstandi negatiivne kümnendlogaritm

pK_{auto} – autoprotolüüsikonstandi negatiivne kümnendlogaritm

PTFE – polütetrafluoroetüleen

SCE – küllastatud kalomelelektrood

THF – tetrahüdrofuraan

TMR – tuumamagnetresonantsspektromeetria

UV-Vis – ultraviolet- ja nähtav (kiirgus)

1. Sissejuhatus

Lahustid on olulised mistahes keemiliste protsesside läbiviimisel ja uurimisel. Sõltuvalt protsessist on tarvis erinevate omadustega lahusteid. Üks kasulikke lahustiomaduste komplekte on keemiline ja elektrokeemiline inertsus, madal happelisus ja aluselisus, aga samas piisav polaarsus, et erinevaid ühendeid, sealhulgas ka ioonseid, lahustada. Selliste omadustega lahustid on väärtuslikud näiteks mittevesilahuste elektrokeemias ja metallorgaaniliste ühendite keemias. Üks selliste omadustega lahusti on 1,2-difluorobenseen.

Enamiku keemiliste protsesside juures on ühel või teisel moel olulised ka happed ja alused, eriti seal, kus osalevad ka ioonsed osakesed. Hapete ja aluste käitumise hindamisel ja ennustamisel on väga abiks, kui kasutatavas lahustis on olemas pK_a väärtuste skaalad. Sel juhul on võimalik võrrelda erinevate hapete ja aluste tugevusi ning keemiliste protsesside läbiviimisel seda arvesse võtta.

Vaatamata 1,2-difluorobenseeni mitmete headete omadustele, puudub selles lahustis veel pK_a skaala. Samuti pole üldiselt selles lahustis happe-aluse tasakaale põhjalikult uuritud. Käesoleva töö eesmärgiks on selgitada välja UV-Vis spektromeetrilise meetodi sobivus pK_a väärtuste mõõtmiseks 1,2-difluorobenseenis, luua esmased pK_a skaalad hapetele ja alustele ning võrrelda saadud tulemusi pK_a väärtustega atsetonitriilis ja 1,2-dikloroetaanis.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Happe-aluse tasakaalud lahustes

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



Alaindeks S tähistab seda, et vastavad osakesed on solvateeritud lahusti S molekulide poolt. Mitme osakese asumine samades sulgudes näitab, et neil osakestel on ühine solvaatkate. Esmalt toimub happe ioniseerumine ja prootoni ülekanne alusele, mille tulemusena moodustub kontaktioonpaar $(BH^+A^-)_S$, mida hoiavad koos elektrostaatilised jõud ja milles ioonidel on ühine solvaatkate. Kontaktioonpaar võib edasi dissotsieeruda solvent-eraldatud ionipaariks $(BH^+//A^-)_S$. Sellisel juhul tekib osakeste vahele õhuke lahustikiht, kuid ioonid ei ole veel täielikult üksteisest eraldunud. Solvent-eraldatud ionipaari edasisel dissotsieerumisel tekivad juba vabad ioonid, millel on mõlemal oma individuaalne solvaatkate. See, millisel kujul osakesed lahuses esinevad (ioonpaarid või vabad ioonid) sõltub lahusti omadustest, eelkõige lahusti polaarsusest, aga ka lahusti võimest ioone solvateerida. [1]

Võrrandis (1) võib alusena B käituda ka lahusti molekul S. Sel juhul on tegemist lihtsalt happe HA dissotsiatsiooniga lahustis S. Happe dissotsiatsiooni vabadeks ioonideks võtab lühemalt kokku võrrand (2):



Happe tugevust lahustis S saab väljendada selle dissotsiatsioonikonstandiga K_a , mis avaldub võrrandi (2) põhjal järgmiselt:

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

a tähistab selle järel sulgudes oleva osakese aktiivsust. Lahjades lahustes võib lahusti aktiivsuse $a(S)$ lugeda konstantseks ja see arvestatakse dissotsiatsioonikonstandi K_a sisse. Dissotsiatsioonikonstantide väärtused varieeruvad suures ulatustes, mistõttu on mugavam hapete tugevuse iseloomustamiseks kasutada dissotsiatsioonikonstandi negatiivset kümnendlogaritmi pK_a [1,2]:

$$pK_a = -\log(K_a) = -\log \frac{a(A^-) \cdot a(SH^+)}{a(HA)} \quad (4)$$

Ka aluste tugevusi on võimalik väljendada samamoodi, kasutades nende konjugeeritud hapete pK_a väärtusi (ehk aluste pK_{aH} väärtusi). Aluse B konjugeeritud happe BH^+ dissotsiatsiooni lahustis S kirjeldab võrrand [3]:



$$pK_{aH} = -\log(K_{aH}) = -\log \frac{a(B) \cdot a(SH^+)}{a(BH^+)} \quad (6)$$

Selles töös kasutatakse nii hapete kui aluste tugevuse iseloomustamisel mõistet pK_a . Aluste puhul tähistab pK_a selle aluse konjugeeritud happe pK_a väärtust. Mittevesikeskkondades on tihti solvateeritud vesinikiooni (SH^+) aktiivsuse määramine keeruline [4]. Madala aluselisusega lahustites toimub hapete iseeneslik dissotsiatsioon piiratult ja sõltuvalt lahustist võib olla sedavõrd takistatud, et protsess ei ole eksperimentaalselt jälgitav. Seetõttu uuritakse sageli lahuses tasakaalu kahe happe ja nende konjugeeritud aluste vahel või tasakaalu kahe aluse ja nende konjugeeritud hapete vahel [5,6]:



A_1^- ja A_2^- on vastavalt hapete HA_1 ja HA_2 konjugeeritud alused, B_1H^+ ja B_2H^+ on vastavalt aluste B_1 ja B_2 konjugeeritud happed. Sel juhul määratakse eksperimentaalselt kahe happe või kahe aluse konjugeeritud hapete pK_a väärtuste vahe ΔpK_a :

$$\Delta pK_a = pK_a(HA_1) - pK_a(HA_2) = \log \frac{a(HA_2) \cdot a(A_1^-)}{a(HA_1) \cdot a(A_2^-)} \quad (9)$$

$$\Delta pK_a = pK_a(B_1H^+) - pK_a(B_2H^+) = \log \frac{a(B_2) \cdot a(B_1H^+)}{a(B_1) \cdot a(B_2H^+)} \quad (10)$$

Võrranditest (9) ja (10) on näha, et kui mõõta ühe happe tugevust teise suhtes, taandub võrrandist välja liige $a(SH^+)$ ning puudub vajadus määrata keskkonna happelisust. Kui tegemist on sama laengutüübiga hapete või alustega, siis võib eeldada, et kahe happe neutraali ja aniooni aktiivsuskoeffitsientide suhted $f(HA)/f(A^-)$ on võrdsed ja taanduvad välja (aluste puhul aktiivsuskoeffitsientide suhted $f(B)/f(BH^+)$). Sel juhul saab võrrandites (9) ja (10) asendada osakeste aktiivsused nende tasakaaluliste kontsentratsioonidega. [5,7]

Võrranditega (9) ja (10) defineeritud ΔpK_a väärtused (ning võrranditega (4) ja (6) defineeritud pK_a väärtused) vastavad vabadele ioonidele. Kui lahusti dielektriline läbitavus ja ioone solvateeriv võime ei ole piisavad, et ioonid üksteisest eralduksid, siis sellises lahustis on

tegemist ioonpaarsete happelisuste ja aluselisustega. Tasakaalud võrrandites (7) ja (8) oleksid ioonpaardumise korral järgmised:



Võrrandis (11) tähistab BH^+ protoneerunud aluselist molekuli ja võrrandis (12) tähistab A^- deprotoneerunud happelist molekuli. Ioonpaarsed ΔpK_a (tähistusega ΔpK_{ip}) väärtused on sel juhul defineeritud vastavalt hapetele ja alustele kui:

$$\Delta pK_{ip} = pK_a(\text{HA}_1) - pK_a(\text{HA}_2) = \log \frac{a(\text{HA}_2) \cdot a(\text{BH}^+\text{A}_1^-)}{a(\text{HA}_1) \cdot a(\text{BH}^+\text{A}_2^-)} \quad (13)$$

$$\Delta pK_{ip} = pK_a(\text{B}_1\text{H}^+) - pK_a(\text{B}_2\text{H}^+) = \log \frac{a(\text{B}_2) \cdot a(\text{B}_1\text{H}^+\text{A}^-)}{a(\text{B}_1) \cdot a(\text{B}_2\text{H}^+\text{A}^-)} \quad (14)$$

Samas kui ioonpaardumine mõjutab mõlemat aniooni sarnasel viisil ja ioonpaare hoiavad koos ainult mittespetsiifilised vastasmõjud (eelkõige tähendab see, et ei esine vesiniksidemeid), siis võib eeldada, et ioonpaarsete ja vabadele ionidele vastavate pK_a väärtuste erinevused on ligilähedased ehk $\Delta pK_{ip} \approx \Delta pK_a$. [3,7] Vastavast eeldusest lähtutakse ka selles töös, mistõttu kasutatakse läbivalt pK_a terminoloogiat, kuigi kasutatud lahustis esinevad ioonid ioonpaaridena.

2.2 Lahusti roll ainete happelis-aluseliste omaduste uurimisel

Lahusti enda happelisus ja aluselisus on selles lahustatud aine happelisuse või aluselisuse uurimisel väga olulised. Lahusti SH happelisi ja aluselisi omadusi iseloomustab autoprotolüüs:



Kvantitatiivselt väljendatakse seda lahusti autoprotolüüsikonstandiga K_{auto} :

$$K_{\text{auto}} = a(\text{SH}_2^+) \cdot a(\text{S}^-) \quad (16)$$

Autoprotolüüsikonstandi negatiivse kümnendlogaritmi pK_{auto} väärtuste järgi jagatakse lahustid tinglikult aprotoonseteks ($pK_{\text{auto}} > 20$) ja protoonseteks. ($pK_{\text{auto}} < 20$). Protoonsetel lahustitel on nii happelised kui aluselised omadused avaldunud tugeval määral, aprotoonsetel lahustitel on happelised-aluselised omadused avaldunud väga nõrgalt või puuduvad sootuks. [1]

Hapete deprotoneerumine ja aluste protoneerumine ehk hapete ja aluste tugevus lahuses sõltub sellest, kui tugevad on lahusti happelised-aluselised omadused. Mida tugevam alus on lahusti, seda ulatuslikumalt deprotoneeruvad selles lahustis happed ning mida tugevam hape on lahusti,

seada ulatuslikumalt protoneeruvad alused. Kõik happed, mis on tugevamad kui SH_2^+ on lahustis S praktiliselt täielikult dissotsieerunud ja nende tugevusi (teisisõnu nende $\text{p}K_a$ väärtusi) ei ole võimalik selles lahustis eristada. Analoogselt on kõik alused, mis on tugevamad kui S^- , praktiliselt täielikult protoneerunud ning ka nende $\text{p}K_a$ väärtusi pole võimalik eristada. Tugevate happelis-aluseliste omadustega lahusteid nimetatakse seetõttu nivelleerivateks, nõrkade happelis-aluseliste omadustega lahusteid aga diferentseerivateks. Happelis-aluseliste omaduste uurimiseks sobivad paremini madala autoprotolüüsikonstandiga (kõrge $\text{p}K_{\text{auto}}$ väärtusega) ja seega nõrkade happelis-aluseliste omadustega lahustid, kuna nendes on võimalik eristada ning määrata $\text{p}K_a$ väärtusi laiemas vahemikus. [1,4]

Lahusti happelisi-aluselisi omadusi iseloomustab ka lahusti võime käituda vesiniksideme doonori (HBD, ingl *hydrogen bond donor*) või aktseptorina (HBA, ingl *hydrogen bond acceptor*). Tüüpiliselt käituvad vesiniksideme doonorina protoonsed lahustid ja aprotoonsed mitte. Amfiprotoonsetel lahustitel on lisaks HBD võimele peaaegu alati ka HBA võime. HBD võime iseloomustab kaudselt lahusti happelisust ja soodustab võimet spetsiifiliselt solvateerida anioone. HBA võime iseloomustab kaudselt lahusti aluselisust ja soodustab võimet spetsiifiliselt solvateerida katioone. [1,4]

Teine oluline lahusti omadus happe-aluse tasakaalude uurimisel on lahusti võime eraldada laenguid. Seda väljendatakse suhtelise dielektrilise läbitavusega ϵ_r , mille põhjal jagatakse lahustid tinglikult polaarseteks ($\epsilon_r > 20$) ja mittepolaarseteks ($\epsilon_r < 20$). Kõrge ϵ_r soodustab laengute eraldumist ning seega hapete dissotsiatsiooni ja aluste protoneerumist. Ühtlasi vähendab see ioonpaaride tekkimise tõenäosust. [1,4]

Peale happe-aluse tasakaalude võivad lahuses esineda ka erinevad assotsiatsiooniprotsessid, mida mõjutavad lahusti omadused. Ioonpaardumine (võrrandis (1)) esineb lahuses sel juhul, kui lahusti dielektriline läbitavus ei ole piisavalt kõrge, et laetud osakesi efektiivselt eraldada. Väga üldiselt võib öelda, et lahustites, mille $\epsilon_r < 10 \dots 15$ esinevad praktiliselt kõik ioonid ioonpaaride kujul ja juba ka madalatel kontsentratsioonidel. Lahustites, mille $\epsilon_r > 40$, on ioonid valdavalt vabade lahustunud ioonide kujul. Vahepealse ϵ_r väärtusega lahustites sõltub ioonpaardumise ulatus suuresti lahustist, selles olevate ioonide omadustest ja kontsentratsioonist. Selles töös kasutatud kontsentratsioonide korral toimub ioonpaardumine madala dielektrilise konstandiga lahustites nagu 1,2-dikloroetaan [7,8] ja tetrahüdrofuraan [9]. Sellistes lahustites mõõdetud $\text{p}K_a$ väärtused vastavad rangelt võttes ioonpaaridele (võrrandid (13) ja (14)), mitte dissotsieerunud vabadele ioonidele (võrrandid (9) ja (10)). [1,3]

Homo- ja heterokonjugatsioon esinevad eeskätt neutraalsete hapete korral ja on protsessid, kus omavahel interakteeruvad vesiniksideme kaudu happeanioon vesiniksideme aktseptorina ja neutraalne hape vesiniksideme doonorina. Homokonjugatsiooni puhul on tegemist sama happe neutraalse ja anioonse vormiga, heterokonjugatsiooni puhul on neutraal ja anioon erinevate hapete omad. Ka need protsessid on rohkem soodustatud vähepolaarsetes keskkondades. Konjugatsioon esineb siis, kui happeanioon on väike ja/või kui aniooni laeng on lokaliseeritud. Homo- ja heterokonjugatsioon saavad põhimõtteliselt esineda ka katioonsete hapete puhul. Sel juhul on vastasmõjus vastav katioonne hape ja selle deprotoneerumisel tekkiv neutraal. Katioonsete hapete korral toimub homokonjugatsioon siiski vaid väga vähesel määral. [3,4] Konjugatsiooni mõju on vähene, kui uuritavate hapete anioonid on mahukad ja nende laeng on efektiivselt delokaliseeritud. Samuti väheneb homokonjugatsiooni mõju hapete madalate kontsentratsioonide korral. Selles töös uuritavate hapete puhul on eelnimetatud tingimused täidetud.

2.3 Lahustid happelis-aluseliste omaduste uurimiseks

Valides lahustit happelis-aluseliste tasakaalude uurimiseks, tuleb silmas pidada mitmeid lahusti omadusi. Happelis-aluseliste tasakaalude uurimiseks on eelistatud sellised lahustid, millel on kõrged ϵ_r ja pK_{auto} väärtused. See, millised võiksid olla kasutatava lahusti happelised-aluselised omadused, sõltub uuritavate hapete/aluste tugevusest. [1,4]

Erinevate happe-aluse tasakaalude uurimiseks kasutatavate lahustite mõned omadused on toodud Tabelis 1. Enimlevinud lahusti ainete happelis-aluseliste omaduste uurimiseks on vesi. Vesi on polaarne, kõrge dielektrilise läbitavusega ($\epsilon_r \approx 78$ [1]) ja solvateerib hästi polaarset aineid, sealhulgas ioone, mistõttuioonpaaride teke ei ole vees soodustatud. Vees on olemas usaldusväärne pH skaala ja hästi toimivad meetodid pH määramiseks [10]. Küll aga osutub vees probleemseks tugevate hapete ja aluste uurimine, kuna veel on tugevad happelised-aluselised omadused ja vesi autoprotolüüs ulatuslikult. ($pK_{\text{auto}} = 14$). Seetõttu on paljude hapete ja aluste tugevused vees nivelleeritud. Ühtlasi on keeruline mittepolaarsete ainete uurimine nende vähese vees lahustuvuse tõttu.

Tabel 1. Happe-aluse tasakaalude uurimiseks kasutatavad lahustid ja nende omadused.

Lahusti	ϵ_r^a	pK_{auto}^b	HBD võime ^{a,b}	HBA võime ^{a,b}	Elektrokeemilise stabiilsuse vahemik (SCE suhtes) ^{c,d}	Sobib uurimiseks
MeCN	36	≥ 33	nõrk	nõrk	u +2,5 kuni -2,6 V	tugevad happed, kuni keskmise tugevusega alused
DMSO	47	33	väga nõrk	tugev	u +0,7 kuni -2,8 V	nõrgad happed, tugevad alused
DCE	10	väga kõrge	puudub	puudub	u +1,9 kuni -1,8 V	tugevad happed, nõrgad alused*
THF	7,5	väga kõrge	puudub	mõõdukas	u +1,3 kuni -3,0	tugevad alused, nõrgad happed*
DFB	14	väga kõrge	puudub	nõrk	u +2,0 kuni -2,2 V	nõrgad kuni tugevad happed ja alused*
H ₂ O	78	14	tugev	tugev	u +0,99 kuni -1,1 V	keskmise tugevusega happed ja alused

ϵ_r – suhteline dielektriline läbitavus; pK_{auto} – autoprotolüüsikonstandi negatiivne kümnendlogaritm; HBD – vesiniksideme doonor; HBA – vesiniksideme aktseptor; SCE – küllastatud kalomelelektrood; MeCN – atsetonitriil; DMSO – dimetüülsulfoksiid; DCE – 1,2-dikloroetaan; THF – tetrahüdrofuraan; DFB – 1,2-difluorobenseen

^a Allikas [11], ^b allikas [1], ^c allikas [12], ^d allikas [4]

*Esineb ioonpaardumine

Vee omadustest tulenevalt kasutatakse happe-aluse tasakaalude uurimiseks sageli ka mittevesikeskkondasid. Sobivad mittevesikeskkonnad ainete happelis-aluseliste omaduste uurimiseks on näiteks atsetonitriil (MeCN) [5,6], dimetüülsulfoksiid (DMSO) [13,14], 1,2-dikloroetaan (DCE) [8,15] ja tetrahüdrofuraan (THF) [9]. MeCN ja DMSO on mõlemad kõrge dielektrilise läbitavusega lahustid, kus madalate kontsentratsioonide kasutamisel on võimalik vältida ioonpaardumist [6,13]. DCE ja THF on piisavalt vähepolarsed, et nendes esineb ioonpaardumine ka juba madalate kontsentratsioonide korral, mistõttu nendes lahustites saab eksperimentaalselt määrata eeskätt ioonpaarseid pK_a väärtusi. Kõik nimetatud lahustid on kõrgete pK_{auto} väärtustega ja seega hästi diferentseerivad, millest tulenevalt võimaldavad need määrata pK_a väärtusi laiades vahemikes.

Laialdaselt happelis-aluseliste tasakaalude uurimiseks kasutatav MeCN on nõrkade aluseliste ja väga nõrkade happeliste omadustega, mistõttu sobib MeCN tugevate hapete uurimiseks. Väga tugevate aluste ja väga nõrkade hapete uurimiseks MeCN ei sobi, kuna selleks vajalik tugevalt aluseline keskkond kipub lahustit lagundama. [3,5,6] Teises levinud lahustis DMSO lahustuvad paljud nii polaarsed kui mittepolaarsed ained, kuid erinevalt MeCN keskkonnast on DMSO lahusti kohta küllaltki tugevate aluseliste omadustega. Seega ei sobi DMSO tugevate hapete uurimiseks, kuid on väga hea lahusti keskmiste ja nõrkade hapete uurimise jaoks. [13,14] THF ja MeCN keskkondade diferentseerivad võimed on sarnased. Samas, võrreldes MeCN keskkonnaga sobib THF paremini väga tugevate aluste uurimiseks, kuna THF keskkonnal endal on tugevamad aluselised omadused ja see on aluselises keskkonnas stabiilsem lahusti. [9] Erinevalt eelpool nimetatud lahustitest puuduvad DCE keskkonnal nii happelised kui aluselised omadused pea täielikult. Samas on see lahusti ebastabiilne tugevalt aluselises keskkonnas [15]. DCE on eelkõige kasutatust leidnud väga tugevate hapete, aga ka väga nõrkade aluste uurimisel [7,8,15]. [1]

Käesolevas töös kasutatavat 1,2-difluorobenseeni (DFB) ei ole siiani kasutatud pK_a väärtuste mõõtmiseks, erinevalt eelnimetatud mittevesikeskkondadest. Samas on DFB keskkonnal mitmeid häid omadusi, mille tõttu võiks seda lahustit rakendada happe-aluse tasakaalude uurimiseks. DFB on inertne ning väga nõrkade happeliste ja aluseliste omadustega lahusti. Seetõttu võiks DFB olla hästi diferentseeriv lahusti ja sobida pK_a väärtuste määramiseks laias vahemikus. Madal polaarsus ja nõrgad happelised ning aluselised omadused tingivad selle, et happed ja alused DFB keskkonnas iseeneslikult ei ioniseeru ega dissotsieeru. DFB on vähepolaarne lahusti, mistõttu esinevad ioonid DFB keskkonnas eeskätt ionpaaridena, sarnaselt DCE ja THF keskkondadega. Sellest tulenevalt mõõdetakse ka selles töös ionpaar- pK_a väärtuseid. Samas, halogenosüivesiniku kohta on DFB dielektriline läbitavus ($\epsilon_r \approx 14$ [11]) siiski küllaltki kõrge (enamikul halogenosüivesinikel on ϵ_r vahemikus 2 kuni 10 [11]) ja see aitab kaasa DFB võimele lahustada ioonseid ühendeid.

Lisaks keemilisele inertsusele ja nõrkadele happelis-aluselistele omadustele on DFB eeliseks ka selle elektrokeemiline inertsus (lai elektrokeemilise stabiilsuse vahemik) ja nõrk koordineerumisvõime. Kuna DFB ise ei oksüdeeru ega redutseeru kergesti, on see kasutatav võrdlemisi laias potentsiaalide vahemikus ning seetõttu on DFB leidnud edukalt rakendust elektrokeemias [16–18]. DFB on elektrokeemiliselt stabiilne vahemikus umbes +2,0 V kuni –2,2 V (küllastatud kalomelelektroodi (SCE) suhtes). See potentsiaalide vahemik on veidi laiem

kui näiteks DCE või DMSO keskkondadel, samas jääb DFB elektrokeemilise stabiilsuse vahemik mõnevõrra alla MeCN või THF keskkondadele. [12]

DFB sobib hästi ja on leidnud omajagu kasutust ka metallorgaaniliste ühendite sünteesiks ja uurimiseks [19–21]. DFB on nõrgalt koordineeruv, keemiliselt inertne ning piisavalt polaarne, et kasutatavaid elektrolüüte ja metallikomplekside soolaid lahustada. Siit ilmnevad taas eelised teiste varem nimetatud mittevesikeskkondade ees. Võrreldes DFB keskkonnaga on MeCN ja DMSO tugevamalt koordineeruvad lahustid ning võivad käituda ligandidena. DCE ja THF keskkondade koordineerumisvõime on nõrgem, kuid nende puuduseks on see, et need lahustid ei ole keemiliselt nii stabiilsed kui DFB. [12,22]

UV-Vis spektromeetrilise meetodi kasutamisel on DFB puuduseks see, et mõõtmisi saab teostada vaid küllaltki kõrge lainepikkusel, üle 290 nm, kuna alla selle on lahusti enda neelduvus väga intensiivne. Teistes eelpool nimetatud mittevesikeskkondades on võimalik UV-Vis spektromeetrilisi mõõtmisi teha madalamatest lainepikkustest alates, nt MeCN keskkonnas üle u 190 nm, THF keskkonnas üle u 220 nm või DCE keskkonnas üle u 230 nm [1,6].

Kuna DFB keskkonnal on mitmeid kasulikke omadusi ja see lahusti on juba rakendust leidnud mitmetes protsessides, kus on esinevad ioonsed osakesed [17,19,20], siis on ka happe-aluse tasakaaludel selles lahustis oluline roll. Paljud ioonid on kas hapete deprotoneeritud vormid või aluste protoneeritud vormid, mistõttu nende ionide tekkimine ja reaktsioonivõime ehk teisisõnu nende ionide stabiilsus on otseselt seotud vastavate hapete ja aluste tugevustega. Seetõttu hapete ja aluste tugevuste (pK_a väärtuste) teadmine DFB keskkonnas aitaks paremini ennustada ja lahti mõtestada selles lahustis toimuvaid protsesse.

2.4 Meetodid happelis-aluseliste omaduste uurimiseks

UV-Vis spektromeetriliseks pK_a väärtuste mõõtmiseks tuleb spektritest määrata aine ioonse ja neutraalse vormi aktiivsuste suhe keskkonna erinevate happelisuste juures. Keskkonna happelisust saab varieerida happelise või aluselise titrandi lisamisega. Mittevesikeskkonnas kasutatakse sageli nn suhtelist meetodit, mille abil saab leida kahe aine pK_a väärtuste erinevuse ΔpK_a ning mis kõrvaldab vajaduse määrata keskkonna pH väärtust. Mõõdetud spektritest leitakse mõlema aine dissotsiatsioonimäärad, millest saab arvutada ΔpK_a väärtused. Kui on teada ühe aine (referentsaine) pK_a ja ainete paari ΔpK_a , siis nende kahe väärtuse põhjal on võimalik välja arvutada ka teise (uuritava) aine pK_a . [5–7,9]

Meetodi eelis on võimalus töötada madalate kontsentratsioonidega (olenevalt ainest $n \cdot 10^{-4}$ kuni $n \cdot 10^{-6}$ M), mistõttu ainekulu on väike. Madal kontsentratsioon aitab maha suruda või ära hoida ioonpaardumist ja homo- ning heterokonjugtsiooni. Samuti saab töötada madala polaarsusega keskkonnas ja keskkonna pH määramine ei ole vajalik, erinevalt näiteks potentsiomeetrisest meetodist. pH määramine võib mittevesikeskkondades osutada problemaatiliseks, kuna enamikus neist ei ole olemas vesilahusega võrreldava usaldusväärsusega pH skaalat. Spektritest on võimalik näha ka lahuses toimuvaid kõrvalisi protsesse ja veenduda ainete spektraalses puhtuses.

Spektromeetriselise meetodi kasutamiseks peavad aine neutraalse ja ioonse vormi spektritel olema kasutatavas lainepikkuste vahemikus oluliselt erinevad neelduvused. Samuti ei tohiks uuritava ja referentsaine spektrid olla liiga sarnased. Usaldusväärsemate tulemuste jaoks võiks eelistatult mõõdetava ainete paari ΔpK_a väärtus olla väiksem kui 1,5. Meetodit ei saa kasutada, kui (mõlemal) uuritavatest ainetest puuduvad kromofoorid või kui lahuses on lisandeid, mis neelavad ise samuti uuritavas lainepikkuste vahemikus. Selle meetodiga on varem loodud nii hapete kui aluste ulatuslikke pK_a skaalaid erinevates lahustites [5,6,9,15]. Lähtudes ülalpool toodud eelistest ning uuritavate ainete nõuetest, otsustati siinses töös kasutada pK_a väärtuste määramiseks UV-Vis spektromeetriselise meetodi.

Potentsiomeetriseline tiitrimine on vesilahustes üks levinuimaid meetodeid pK_a väärtuste määramiseks, kuna see on lihtne ja vähekulukas. Uuritavat ainet tiitritakse järk-järgult teadaoleva kontsentratsiooniga titrandiga, titrandi lisamise järel mõõdetakse indikaator- ja referentselektroodiga potentsiaali muutus lahuses. Meetodi puuduseks on vajadus kõrgemate kontsentratsioonide järele. Ühtlasi on raskusi meetodi rakendamise ja mittevesilahustes, kuna elektrootodide kalibreerimiseks on vaja kindlate ja usaldusväärsete pH väärtustega lahuseid. Samuti on madala polaarsusega lahusti nagu DFB puhul lahuse väga madala elektrijuhtivuse tõttu tülikas või lausa võimatu potentsiomeetriat kasutada. [2,10,23]

Tuumamagnetresonantspektromeetriselise (TMR) meetodiga pK_a väärtusi määrates mõõdetakse mõne molekulis asuva sobiva tuuma keemilise nihke muutust deprotoneerumise (või protoneerumise) käigus sõltuvalt lahuse happelisusest. TMR meetodiga on võimalik määrata pK_a väärtusi sellistel ainetel, mis sisaldavad vähemalt ühte TMR-aktiivset tuuma. Enamasti kasutatakse nn suhtelist meetodit, mille puhul määratakse uuritava aine keemilise nihke muutus referentsaine keemilise nihke muutuse suhtes. See kõrvaldab lahuse pH mõõtmise vajaduse. Meetodi eelised on kõrge lahutusvõime ning erinevad lisandid lahuses ei sega mõõtmisi, kui nende signaalid lahutuvad uuritavate ainete signaalidest. TMR meetodi põhiline

puudus UV-Vis spektromeetrilise meetodi ees on vajadus kasutada oluliselt (1–2 suurusjärku) kõrgemaid kontsentratsioone. [23,24]

Teised võimalikud meetodid happelis-aluseliste omaduste uurimiseks on konduktomeetria, kalorimeetria, voltamperomeetria, [23] FT-IR spektromeetria [25] ja Raman spektromeetria [26].

3. Eksperimentaalne osa

3.1 Kasutatud töövahendid

Kuivkapp

Kõik pK_a mõõtmised teostati kuivkapis (MBraun UNIlab), kuna õhuniiskus ja hapnik võivad oluliselt mõjutada mõõtmistulemusi mittevesikeskkonnas. Kuivkapi tööruumala on $0,8 \text{ m}^3$, selle seinad ja põhi on valmistatud 3 mm paksusest roostevabast terasest ning esipaneel 10 mm paksusest mineraalklaasist, mida läbivad kuivkapis töötamiseks kaks butüülkautšukist kinnast. Hapniku ja niiskuse sisaldus mõõtmise käigus hoitakse eelistatult alla 10 ppm ning neid näite on võimalik jälgida kuivkapi kontrollpaneelilt. Kuivkappi regenereeritakse, kui hapniku või niiskuse sisaldus on püsivalt üle 10 ppm väärtuse.

Inertseks atmosfääriks kuivkapis on argoon puhtusega 5.0 (99,999 %, Linde Gas). Argoon ringleb pidevalt läbi puhastussüsteemi, mis koosneb aktiivsöefiltrist, molekulaarsõeltest ja aktiveeritud vasest, mis seovad vastavalt lenduvad orgaanilised ühendid, veeauru ja hapniku.

Töövahendite kuivkappi viimiseks on kaks lüüsi, millest käesolevas töös kasutati vaid väiksemat, 3 liitrist lüüsi. Töövahendite viimisel kuivkappi lüüsi vakumeeriti ja seejärel täideti kuivkapi töögaasiga kolm korda.

UV-Vis spektromeeter

UV-Vis spektrite registreerimiseks kasutati Agilent Cary60 UV-Vis spektromeetrit, mille pilulaius on 2 nm. Spektrite registreerimiseks on kuivkapis väline küvetikamber, mis on spektromeetriga ühendatud kvartskiust optiliste kaablitega. Spektromeetri tööd juhiti arvutist programmiga Cary WinUV 5.1, andmetöötluseks viidi andmed üle tabelarvutusprogrammi MS Excel. Välises küvetikambris on ka elavhõbedatermomeeter, mille abil on võimalik jälgida temperatuuri küvetikambris. Selles töös tehtud mõõtmiste ajal oli temperatuur mõõtmiste käigus vahemikus $(23.5 \pm 1.2) \text{ }^\circ\text{C}$.

Teised kasutatud töövahendid

Kõik töölahused valmistati 4 ml boorsilikaatklaasist viaalidesse. Viaalid olid suletavad plastikkorkidega, millel olid avaused PTFE-kattega (polütetrafluoroetüleen) silikoonist septumite jaoks. Lahusti viimiseks viaalidesse ja küveti kasutati Hamilton Gastight 2,5 ml süstalt. Ainete viimiseks viaalidesse kasutati olenevalt ainest kas spaatlit või klaasist Pasteuri pipetti. Aineid ja lahustit kaaluti kuivboksis asuva analüütilise kaaluga Sartorius CP225D, mille lahutusvõime on 0,00001 g.

Küvetiks oli 1 cm optilise teepikkusega kvartsküvett. Küveti sulgemiseks oli sellel teflonkork, millel oli ümmargune ava PTFE-kattega silikoonist septumi jaoks. Lahuste segamiseks oli küvetis PTFE-kattega magnetsegajapulk. Töölahused viidi viaali Hamilton Gastight 0,1 ml süstaldega, titrantide lisamiseks kasutati sama tootja automaatdosaatoriga 0,1 ml süstlaid.

Mõõtmistevahelisel ajal hoiti viaale ja klaasist Pasteuri pipette kuivatuskapis, et vältida töövahendite pindadele vee adsorbeerumist ja seeläbi niiskuse sattumist kuivkappi. Küveti, süstlaid ja spaatlit hoiti kogu aeg kuivkapis.

3.2 Kasutatud kemikaalid

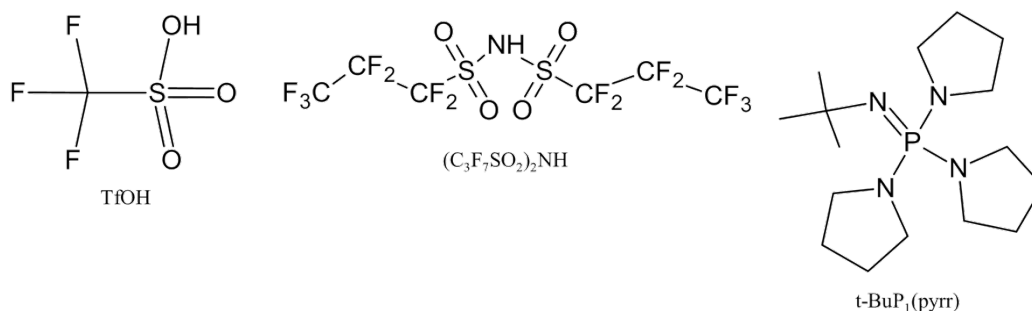
1,2-difluorobenseen

Töös kasutati firma Fluorochem 1,2-difluorobenseeni, mille tootja poolt lubatud puhtus on 98%. Üks olulisemaid lisandeid selles lahustis on vesi. Kuna ka väike veelisand võib mittevesikeskkonnas oluliselt mõjutada ainete happelisi ja aluselisi omadusi, siis lahusti täiendavaks kuivatamiseks hoiti seda 3Å molekulaarsõeltel (Waco Inc.). Lahusti veesisaldust kontrolliti aeg-ajalt kulonomeetrilise Karl Fischeri titraatoriga (Mettler Toledo DL 32). Lahusti veesisaldus varieerus vahemikus 1–3 ppm, mida võib selle töö raames lugeda piisavalt madalaks. Sarnase veesisalduse juures on edukalt mõõdetud pK_a väärtusi DCE keskkonnas, mis on polaarsuse poolest sarnane lahusti DFB keskkonnaga, mistõttu on ootuspärane, et ka veesisalduse mõju mõõtmistulemustele nendes keskkondades on sarnane [7,15].

Titrandid

Happeline ja aluseline titrant peavad olema piisavalt tugevad, et vastavalt protoneerida või deprotoneerida uuritavaid aineid. Titrandid ei tohi mõõtmiseks kasutatavas lainepikkuste vahemikus ise neelata. Samuti ei tohi kasutatavad titrandid lagundada uuritavaid aineid ega lahustit ning peavad ka ise mõõtmise käigus stabiilsed olema.

Töös kasutati happeliste titrantidena trifluorometaansulfoonhapet (TfOH) (Aldrich, 99+%) ja bis(heptafluoropropaansulfonüül)imiidi ($((C_3F_7SO_2)_2NH)$ (saadud Dr Thomas Netscherilt firmast DSM Nutritionals ning on sama aine, mida kasutati töös [27]). Aluselise titrandina kasutati tert-butüülimino-tris(pürrolidino)fosforaani (t-BuP₁(pyrr)) (Aldrich, 97+%). Töös kasutatud titrantide struktuurvalemeid kujutab Joonis 1.



Joonis 1. Kasutatud titrantide struktuurvalemid.

Uuritud ained

Töös uuriti 11 hapet ja 13 alust, mille struktuurvalemid on toodud vastavalt Lisades 1 ja 2, spektrid Lisades 3 ja 4 ning nimetused ja CAS-numbrid Lisades 5 ja 6. Uuritud hapete seas oli 4 OH-hapet (fenoolid), 2 NH-hapet (sulfoonimiidid) ja 5 CH-hapet (fenüülmalononitriilid). Uuritud aluste seas oli 7 fosfaseeni ja 6 lämmastikheterotsükliit.

Fosfaseenid **A1**, **A3**, **A7**, **A9** ja **A10** on sünteesinud Tartu Ülikoolis meie töörühmas Toomas Rodima [28,29] ning neid on hiljem kasutatud ka töös [5]. Fosfaseenid **A4** ja **A5** on sünteesinud Sigrid Selberg [30]. Kõik uuritud lämmastikheterotsükliidid on kommertsiaalselt päritolu: **A2** (Aldrich, 95%, ümberkristallitud etanoolist ja veest Ivari Kaljuranna poolt), **A6** (Reakhim, ümberkristallitud etanoolist Ivari Kaljuranna poolt), **A8** (Fluorochem, 98%), **A11** (Fluka, >97%), **A12** (Merck), **A13** (Fluka, *analytical standard*).

Happed **H3**, **H4**, **H7** ja **H8** on sünteesinud Tartu Ülikoolis meie töörühmas Agnes Kütt [31], happed **H1**, **H5**, **H6** ja **H9** on sünteesinud Ivo Leito [32]. Hape **H2** on kommertsiaalselt päritolu (Reakhim, *analytical standard*, ümberkristallitud etanoolist Ivo Leito poolt). Happed **H10** ja **H11** on saadud L. M. Yagupolskii töögrupilt Ukraina Riikliku Teaduste Akadeemia orgaanilise keemia instituudist. Kõiki nimetatud happeid on hiljem kasutatud ka töödes [6,7,33].

Ainete puhtust sai hinnata spektriandmete põhjal: isosbestiliste punktide teravus (kui uuritaval ainel isosbestiline punkt esines ja jäi uuritavasse lainepikkuste vahemikku) ja andmeseeria sisene tulemuste kokkulangevus. Samas, kui uuritav aine sisaldab lisandit, mis pole hape või alus ja mille spekter tiitrimise käigus ei muutu, siis käesolevas töös kasutatud meetodi puhul taoline lisand probleeme ei tekita, isegi siis, kui vastavat lisandit on suuremas koguses.

Uuritavate ainete valimisel lähtuti eelkõige ainete spektraalsetest omadustest. Uuritavate ainete neutraalse ja ioonse vormi spektritel peaks olema erinevad neelduvused uuritavas lainepikkuste

vahemikus, samuti peab DFB keskkonnas UV-Vis mõõtmiste tegemiseks vähemalt üks aine vormidest (neutraalne või ioone) neelama lainepikkustel üle 290 nm. Samuti on kõigil valitud ainetel mahukad ja delokaliseeritud laenguga ioonid, mis aitab vältida nende osalemist spetsiifilistes vastasmõjudes lahuses. Lisaks valiti eelistatult ained, millele on mõõdetud pK_a väärtused MeCN või DCE keskkonnas.

3.3 Happelis-aluseliste tasakaalude uurimine

Lahuste valmistamine

Uuritavate ainete emalahused valmistati viaalidesse kuivkapis. Tahked ained viidi viaalidesse spaatliga, vedelad ained Pasteuri pipetiga. Uuritavaid happeid kaaluti viaali 0,2–2,1 mg ja uuritavaid aluseid kaaluti 0,3–3,7 mg, olenevalt ainest. Uuritud ainetele lisati seejärel ligikaudu 0,5–3,5 ml 1,2-difluorobenseeni. Hapete emalahuste kontsentratsioonid jäid vahemikku $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ M, aluste emalahuste kontsentratsioonid jäid vahemikku $7 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ M.

Happelise titrandi valmistamisel kaaluti viaali 0,5–6,0 mg ainet ja lisati 1–3,5 ml lahustit. Aluselise titrandi valmistamisel kaaluti viaali 0,1–3,0 mg ainet ning lisati 0,5–2 ml lahustit. Happelise titrandi kontsentratsioonid jäid vahemikku $5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ M, aluselise titrandi kontsentratsioonid jäid vahemikku $7 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ M. Kuna trifluorometaansulfoonhapet hoiustatakse kõrval asuva kuivkapi külmkapis, kaaluti happelist titranti seal, misjärel kaalutud ainekogus viidi õhukindlalt suletuna tagasi väiksemasse kuivkappi, kus teostati mõõtmised. Lahusti lisamine happelisele titrandile toimus samas kuivkapis, kus tehti mõõtmised. Kuigi nii väikeste koguste kaalumise kuivboksis on suure suhtelise määramatusega, siis käesolevas töös see probleemiks ei olnud, kuna kaalumisanndeid tulemuste arvutamisel ei kasutatud.

Spektromeetrilised mõõtmised

Mõõtmise alguses kontrolliti lahusti puhtust. Kuvetti lisati ligikaudu 1,75–2 ml 1,2-difluorobenseeni ja mõõdeti selle spekter. Kui spektris puudusid lisanditest põhjustatud neelduvused, viidi puhta lahustiga läbi baasjoone korrigeerimine. Lahusti puhtuse kontroll ja baasjoone korrigeerimine tehti enne igat puhta aine ja segu mõõteseriaat.

Lahustile lisati kuvetti juurde uuritava aine emalahust sellises koguses, et neutraalse piirvormi neeldumismaksimum oleks soovitava intensiivsusega. Hapete puhul jäid puhaste ainete neeldumismaksimumide intensiivsused olenevalt olukorrast vahemikku 0,1–2,2 AU ja ainete kontsentratsioonid mõõdetavates lahustes olid vahemikus $1 \cdot 10^{-5}$ – $9 \cdot 10^{-5}$ M. Aluste puhul jäid

puhaste ainete neeldumismaksimumide intensiivsused vahemikku 0,1–1,5 AU ning ainete kontsentratsioonid mõõdetavates lahustes jäid vahemikku $5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Esmalt kontrolliti, kas uuritav aine on neutraalses piirvormis: hapetele lisati happelist titranti ja alustele aluselist titranti seni, kuni aine spekter enam ei muutunud. Seejärel tiitriti uuritav hape või alus vastavalt kas anioonsesse piirvormi aluselise titrandiga või katioonsesse piirvormi happelise titrandiga. Registreeriti ka sõltuvalt ainest umbes 1–14 vahepealset spektrit, kus uuritav aine oli osaliselt ioniseerunud. Puhaste ainete mõõtmisel on oluline saada võimalikult täpselt kätte piirvormide spektrid, kuid vahepealseid spektreid ei ole tarvis palju mõõta, kuna arvutustes neid ei kasutata. Eelkõige on need vajalikud selleks, et kontrollida ainete spektraalset puhtust ja võimalike lisandite olemasolu. Ainete puhtust saab hinnata isosbestilise punkti (punkt, kus aine neutraalsel ja ioonsel vormil on ühesugune molaarne neeldumiskoefitsient) teravuse järgi, kui uuritava ainel see leidub ja jääb kasutatud lainepikkuste vahemikku. Lisandite olemasolu mängib rolli siis, kui need põhjustavad neeldumist arvutusteks kasutatavas lainepikkuste vahemikus. Pärast puhaste ainete spektrite mõõtmist loputati küvetti kolm korda 1,2-difluorobenseeniga ning kuivatati kuivkapi lüüsis alandatud rõhul.

Seejärel viidi analoogselt läbi ainete segu tiitrimine. Peale lahusti puhtuse kontrollimist ja baasjoone korrigeerimist lisati lahustile mõlema aine emalahust koguses, et segu neeldumismaksimumid oleksid sobiva intensiivsusega. Kui uuritavate ainete neeldumismaksimumid olid lähedastel lainepikkustel, lisati üldjuhul aineid kas sama palju või veidi vähem kui puhaste ainete mõõtmisel. Kui neeldumismaksimumid asusid tunduvalt erinevatel lainepikkustel, tuli uuritavaid aineid lisada sama palju või rohkem kui puhaste ainete mõõtmisel. Segude puhul registreeriti lisaks piirvormide spektritele umbes 11–38 vahepealset spektrit, kus mõlemad ained olid osaliselt ioniseerunud. Võrreldes puhaste ainetega oli segude korral vaja vahepealseid spektreid mõõta oluliselt rohkem, kuna neid kasutati ΔpK_a väärtuste arvutamiseks. Mõõteseriad aluste paaridele **A6-A9** ja **A5-A9** ning hapete paaridele **H1-H2**, **H2-H3** ja **H1-H3** on teinud Märt Lõkov.

Uuritud hapete ja aluste spektrite neeldumismaksimumide asukohad jäid vahemikku 290–500 nm. Nii puhaste ainete kui ka segude lahuste spektrid registreeriti sõltuvalt ainete neeldumismaksimumide asukohtadest lainepikkustel, mis jäid vahemikku 270–800 nm. Osasid mõõdetud happeid kasutati emalahuste valmistamisel tetraalküülammoniumsoolade kujul (tetraetüülammoonium- või tetrabutüülammoonium soolad). Sel juhul tiitriti neid kui aluseid – alguses lisati aluselist titranti, et saada kätte uuritava happe anioonne piirvorm, seejärel tiitriti anioon happelise titrandiga neutraalsesse piirvormi.

Arvutusmeetod

Kahe happe HA_1 ja HA_2 lahuse (kus mõlemad happed on osaliselt ioniseerunud) summaarne neelduvus A^λ lainepikkusel λ avaldub Lambert-Beeri seaduse kohaselt järgmiselt [6]:

$$A^\lambda = \varepsilon_{A_1^-}^\lambda \cdot l \cdot [A_1^-] + \varepsilon_{HA_1}^\lambda \cdot l \cdot [HA_1] + \varepsilon_{A_2^-}^\lambda \cdot l \cdot [A_2^-] + \varepsilon_{HA_2}^\lambda \cdot l \cdot [HA_2] \quad (17)$$

ε_i^λ on vastava osakese molaarne neeldumistegur lainepikkusel λ , l on optiline teepikkus. Kui happe HA_i dissotsiatsioonimäär lahuses on α_i , siis saab tasakaalulised kontsentratsioonid $[HA_i]$ ja $[A_i^-]$ avaldada happe HA_i analüütilise kontsentratsiooni c_i ja dissotsiatsioonimäära kaudu:

$$A^\lambda = \varepsilon_{A_1^-}^\lambda \cdot l \cdot \alpha_1 \cdot c_1 + \varepsilon_{HA_1}^\lambda \cdot l \cdot (1 - \alpha_1) \cdot c_1 + \varepsilon_{A_2^-}^\lambda \cdot l \cdot \alpha_2 \cdot c_2 + \varepsilon_{HA_2}^\lambda \cdot l \cdot (1 - \alpha_2) \cdot c_2 \quad (18)$$

Avades sulud ja grupeerides võrrandi (18) liikmeid, saadakse võrrand (19):

$$A^\lambda - \varepsilon_{HA_1}^\lambda \cdot l \cdot c_1 - \varepsilon_{HA_2}^\lambda \cdot l \cdot c_2 = \alpha_1 \cdot c_1 \cdot l \cdot (\varepsilon_{A_1^-}^\lambda - \varepsilon_{HA_1}^\lambda) + \alpha_2 \cdot c_2 \cdot l \cdot (\varepsilon_{A_2^-}^\lambda - \varepsilon_{HA_2}^\lambda) \quad (19)$$

Happe HA_i analüütilise kontsentratsiooni c_i hapete segus saab kirjutada korrutisena $c^{\text{rel}} \cdot c^o$, kus c^{rel} on happe HA suhteline kontsentratsioon kahe happe segus ja avaldub kui $c^{\text{rel}} = \frac{c}{c^o}$ ning c^o on happe HA analüütiline kontsentratsioon puhta aine mõõtmisel, mis on avaldatav Lambert-Beeri seadusest. Pärast liikmete c_1 ja c_2 asendamist võrrandis (19), saadakse seos:

$$\underbrace{A^\lambda - \varepsilon_{HA_1}^\lambda \cdot c_1^{\text{rel}} - \varepsilon_{HA_2}^\lambda \cdot c_2^{\text{rel}}}_y = \underbrace{\alpha_1 \cdot c_1^{\text{rel}}}_{b_1} \cdot \underbrace{(A_{A_1^-}^\lambda - A_{HA_1}^\lambda)}_{x_1} + \underbrace{\alpha_2 \cdot c_2^{\text{rel}}}_{b_2} \cdot \underbrace{(A_{A_2^-}^\lambda - A_{HA_2}^\lambda)}_{x_2} \quad (20)$$

Võrrandis (20) on $A_{HA_i}^\lambda$ ja $A_{A_i^-}^\lambda$ vastavalt happe HA_i neutraalse piirvormi ja anioonse piirvormi neelduvused lainepikkusel λ puhta aine lahuse mõõtmisel.

Kasutades lineaarset regressiooni üle paljude neelduvuse väärtuste kasutatud lainepikkuste vahemikus, leitakse seose (20) abil vähimruutude meetodil konstandid b_1 ja b_2 ning nendest hapete HA_1 ja HA_2 dissotsiatsioonimäärad α_1 ja α_2 . Olenevalt ainete paarist oli arvutusteks kasutatud lainepikkuste vahemiku suurus 15–215 nm. Dissotsiatsioonimäär α_i avaldub kui:

$$\alpha_i = \frac{b_i}{c_i^{\text{rel}}} \quad (21)$$

Kontsentratsiooni c_i^{rel} saab leida segu piirvormi spektri võrrandist (võrrand (20)), kus hape HA_i on täielikult dissotsieerunud (hapete puhul segu anioonse piirvormi spekter, aluste puhul segu neutraalse piirvormi spekter). Sel juhul on happe HA_i dissotsiatsioonimäär α_i võrdne ühega ja regressioonivõrrandi konstant b_i on võrdne kontsentratsiooniga c_i^{rel} . Seega saab dissotsiatsioonimäära avaldada järgnevalt:

$$\alpha_i = \frac{b_i}{c_i^{\text{rel}}} = \frac{b_i}{b_i^{A_i}} \quad (22)$$

kus $b_i^{A_i}$ tähistab segu regressioonivõrrandi (20) konstanti b_i sel juhul, kui happe HA_i dissotsiatsioonimäär α_i on võrdne ühega. Parandamaks tulemuste täpsust, lahutatakse võrrandis (22) nii lugejast kui ka nimetajast maha liige $b_i^{\text{HA}_i}$, mis tähistab segu regressioonivõrrandi konstanti b_i sel juhul, kui happe HA_i dissotsiatsioonimäär on võrdne nulliga:

$$\alpha_i = \frac{b_i}{b_i^{A_i}} = \frac{b_i - b_i^{\text{HA}_i}}{b_i^{A_i} - b_i^{\text{HA}_i}} \quad (23)$$

Kui dissotsiatsioonimäär α_i on võrdne nulliga, siis peaks ka konstant $b_i^{\text{HA}_i}$ võrduma nulliga. Üldjuhul on aga see konstant siiski nullist vähesel määral erinev ning selle erinevuse kompenseerimiseks arvestataksegi see maha dissotsiatsioonimäära avaldise lugejast ja nimetajast. ΔpK_a võrrandis (9) saab avaldada leitud dissotsiatsioonimäärade α_1 ja α_2 kaudu:

$$\Delta pK_a = \log \frac{\alpha_1 \cdot (1 - \alpha_2)}{(1 - \alpha_1) \cdot \alpha_2} \quad (24)$$

Kasutades võrrandit (24), leiti segu spektrite põhjal ΔpK_a väärtused ja keskmistati need usaldusväärses dissotsiatsioonimäärade vahemikus ehk kasutati spektreid, kus mõlema aine α jäi vahemikku 0,1–0,9 (ühel juhul tehti keskmistamine α väärtuste vahemikus 0,05–0,95). Olenevalt ainete paarist sai keskmistamiseks kasutada 2–24 spektri tulemusi. Keskmistamiseks oli üldjuhul vähem spektreid selliste ainepaaride mõõtmisel, mille ΔpK_a väärtus oli suurem. Selliste ainepaaride puhul jõuab üks aine oluliselt (de)protoneeruda, enne kui teine aine alles vesinikioone liitma või loovutama hakkab ning sellisel juhul on arvutuste jaoks sobilike spektrite hulk väiksem. Samas ei ole suureks probleemiks, kui mõnede mõõteseeriade puhul on keskmistamiseks sobivate ΔpK_a väärtuste hulk väiksem, kuna ühtegi uuritud ainet ei lisatud skaalasse ainult ühe sellise mõõteseeria põhjal. Kõigi uuritud ainetega viidi läbi vähemalt kaks mõõteseeriat erinevate ainete vastu.

Regressioonivõrrand (20) ei sisalda vabaliiget, kuid samas on võimalik seda regressiooni teha ka vabaliikmega. Mõnel juhul on võimalik nullist erineva vabaliikme kaudu kompenseerida mõõtmisel esinevaid süstemaatilisi efekte [6]. Selles töös kasutati nii vabaliikmega kui ka vabaliikmeta lineaarset regressiooni ning nende kahe meetodi põhjal saadud ΔpK_a väärtuste põhjal leiti lõplik ΔpK_a väärtus. Aluste puhul kehtib täpselt samasugune arvutusmeetod, ainult et happeks HA_i on aluse B_i konjugeeritud hape B_iH^+ ning happe deprotoneeritud vormiks (A_i^-) on neutraalne alus B_i .

4. Tulemused ja arutelu

4.1 Ülevaade tulemustest

Käesolevas töös määrati 11 happe ja 13 aluse suhtelised happelisused (pK_a väärtused) või aluselisused (konjugeeritud hapete pK_a väärtused) 1,2-difluorobenseenis. Uuritud hapete seas oli 4 OH-hapet (fenoolid), 2 NH-hapet (sulfoonimiidid) ja 5 CH-hapet (fenüülmalononitriidid). Uuritud aluste seas oli 7 fosfaseeni ja 6 lämmastikheterotsükliit. Kõiki uuritud aineid mõõdeti vähemalt kahe teise aine suhtes. Hapete puhul viidi kokku läbi 16 mõõteseeriad, aluste puhul 29 mõõteseeriad.

Tulemused on esitatud Tabelis 2 (happed) ja Tabelis 3 (alused). Hapete skaala nullpunktiks valiti kokkuleppeliselt **H2** (pikriinhape) ja aluste skaala nullpunktiks **A6** (2-NH₂-püridiin). Pikriinhape on heade spektriomadustega levinud aine, mida on ka varem teistes keskkondades (nt MeCN ja DCE) koostatud happelisuse skaalades kasutatud ankru- või nullpunktina [7,33]. Ka 2-NH₂-püridiin on DFB keskkonnas piisavalt heade spektriomadustega (mõõtmiseks on võimalik kasutada lainepikkuste vahemikku 290-330 nm). Kuna uuritud aluste seas ei olnud ühtegi nii levinud ankrupunktiks kasutatud ainet nagu hapete puhul pikriinhape, sai aluste puhul võrreldud ka seda, kui kooskõlalised olid skaalaga iga ainega tehtud mõõteseeriad. Selle jaoks leiti iga ainega mõõdetud ΔpK_a väärtuste ja määratavate pK_a vahede ruutkeskmised erinevused ning 2-NH₂-püridiini puhul oli see erinevus väikseim (0,02). Samas on nt asendamata püridiini kasutatud varem MeCN keskkonnas aluselisuse skaala ankrupunktiks [34].

Absoluutsete pK_a väärtuste mõõtmine, vähemalt praegusel hetkel, DFB keskkonnas võimalik ei ole, sest DFB on niivõrd nõrkade aluseliste ja ioone solvateerivate omadustega lahusti, et happed selles keskkonnas iseeneslikult praktiliselt ei dissotsieeru.

Tabel 2. Hapete pK_a väärtused 1,2-difluorobenseenis (DFB).

Hape	pK_a (DFB)	ΔpK_a
H1 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH(CN) ₂	0,2	
H2 Pikriinhape	0,0	0,22
H3 2,3,4,6-(CF ₃) ₄ -C ₆ H-CH(CN) ₂	-0,9	0,88
H4 2,3,4,5,6-(CF ₃) ₅ -fenool	-0,9	1,08
H5 4-CF ₃ -C ₆ F ₄ -CH(CN) ₂	-1,1	0,92
H6 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NH-Tos	-1,3	1,14
H7 2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ -CH(CN) ₂	-2,3	0,27
H8 2,3,4,5,6-(CF ₃) ₅ -C ₆ CH(CN) ₂	-2,9	0,44
H9 (4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂) ₂ NH	-3,6	0,25
H10 2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H) ₃ -fenool	-3,7	1,40
H11 2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₃) ₃ -fenool	-3,9	0,31

Tabel 3. Aluste pK_a väärtused 1,2-difluorobenseenis (DFB).

Alus	pK_a (DFB)	ΔpK_a
A1 2-NO ₂ -5-Cl-C ₆ H ₃ -N=P ₁ (pyrr) ₃	2,3	0,53
A2 2-NH ₂ -1-Me-bensimidiasool	1,8	0,98
A3 2-NO ₂ -4-CF ₃ -C ₆ H ₃ -N=P ₁ (pyrr) ₃	1,3	1,09
A4 4-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -N=N)-C ₆ H ₄ -N=P ₁ (Ph) ₂ pyrr	1,2	0,16
A5 4-(C ₆ H ₅ -N=N)-C ₆ H ₄ -N=P ₁ (Ph) ₃	0,5	0,72
A6 2-NH ₂ -püridiin	0,0	0,58
A7 2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ -N=P ₁ (pyrr) ₃	-0,4	0,53
A8 2-NH ₂ -akridiin	-0,7	0,91
A9 2,6-Cl ₂ -4-NO ₂ -C ₆ H ₂ -N=P ₁ (pyrr) ₃	-0,9	1,66
A10 2,6-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ -N=P ₁ (pyrr) ₃	-1,3	0,38
A11 Akridiin	-1,5	0,91
A12 5,6-bensokinoliin	-2,4	0,72
A13 Isokinoliin	-2,4	0,44

Skaalal ainete pK_a väärtuste leidmiseks minimiseeriti mõõdetud ΔpK_a väärtuste ja määratavate pK_a väärtuste vahede erinevuste ruutude summat SS , lubades varieerida kõiki pK_a väärtusi peale skaala nullpunktiks võetud aine pK_a :

$$SS = \sum_{i=1}^{n_m} \{ \Delta pK_a^i - [pK_a(HA_2) - pK_a(HA_1)] \}^2 \quad (25)$$

ΔpK_a^i on vahetult mõõdetud hapete või aluste paari pK_a väärtuste erinevus, $pK_a(\text{HA}_1)$ ja $pK_a(\text{HA}_2)$ on vastavatele hapetele või alustele omistatavad pK_a väärtused, kusjuures $pK_a(\text{HA}_2)$ vastab tugevamale happele ja $pK_a(\text{AH}_1)$ nõrgemale happele, ning n_m on mõõtmiste arv.

Aluste skaalas jäeti minimiseerimisest välja mõõteseeriad aluste **A10** ja **A13** vahel (ΔpK_a väärtused 0,58 ja 0,76), kuna vastavate mõõteseeriade kooskõla ülejäänud mõõteseeriatega oli oluliselt halvem. Seda olukorda uuriti lähemalt ning jõuti järeldusele, et võimalikuks põhjuseks on isokinoliini (**A13**) protoneerumistsentri vähesem varjestatus võrreldes ülejäänud lämmastikheterotsükliatega. Kui teistel selles töös uuritud lämmastikheterotsükliatel on püridiinituumas kas ühes või mõlemas *orto*-asendis mõni asendaja, siis isokinoliini püridiinituumas *orto*-asendites asendajad puuduvad. Selle tõttu on isokinoliini katiooni positiivne laeng vähem varjestatud ning ioonpaardumise mõju isokinoliinile võib olla suurem. Seda kinnitab fakt, et ka isokinoliiniga tehtud ülejäänud mõõtmiste tulemuste kokkulangevus ülejäänud skaalaga on mõnevõrra halvem kui teiste aluste korral.

Hapete skaalasse üritati mõõta 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-tiofenooli, kuid see hape jäeti siiski skaalast välja, kuna selle tiofenooli tiitrimisel erinevates mõõteseeriates esines ootamatu kujuga spektreid, mis võivad viidata kas kõrvalistele protsessidele või lisanditele lahuses. Lisas 7 on toodud korrektne 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-tiofenooli spekter ning samuti ka kaks spektrit probleemsetest mõõteseeriatest. Üheks võimalikus põhjuseks võib olla see, et lisaks Brønsted'i happe-aluse protsessidele võivad sellised väävlühendid osaleda ka muudes protsessides ning 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-tiofenooli mõõtmisel on ka gaasifaasis probleeme esinenud [35]. Samuti ei ole 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-tiofenooli molekulis aromaadne tuum viie CF₃-rühma tõttu päris planaarne. Märkimisväärsete steeriliste takistuste tõttu asuvad CF₃-asendusrühmad aromaatses tuuma tasapinnast väljas ja ka aromaadne tuum on seetõttu teatud määral painutatud [31]. Sellise struktuuri tõttu on 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-tiofenooli molekul vähem stabiilne kui tavalised aromaatsed ühendid. Kuigi käesoleva töö raames ei suudetud 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-tiofenooli häälbivate spektrite kindlat põhjust selgeks teha, peeti Lisas 7 toodud probleemsete spektrite põhjal korrektseks seda hapet mitte skaalasse kaasata.

Skaala kooskõlalise parameeter (kooskõlalise standardhälve) avaldub:

$$s = \sqrt{\frac{SS}{n_m - n_c}} \quad (26)$$

kus n_c on leitavate pK_a väärtuste arv. Skaala kooskõlalise parameeter on hinnang pK_a väärtuste standardmääramatuse sellele osale, mis põhjustab skaala kooskõla alanemist. See

parameeter võtab arvesse kõik juhuslikud efektid ning üksikmõõtmiste päevasisesed süstemaatilised efektid. Samas võib kasutatud mõõtemetoodika korral esineda ka selliseid süstemaatilisi efekte, mis kallutavad kõiki ΔpK_a mõõtetulemusi samas suunas (mis võib põhjustada skaala ulatuse mõningase kahanemise või suurenemise) või nihutavad konkreetset ainet skaalal teiste ainete suhtes. Selliseid efekte kooskõllalisuse standardhälve arvesse ei võta. Tõsi, need efektid on kõigi eelduste kohaselt väikesed [15,33,34]. Teisalt ei arvesta kooskõllalisuse standardhälve seda, et erinevate ainetega tehtud mõõtmiste tulemuste kvaliteet võib oluliselt erineda ning aine pK_a väärtuse usaldusväärsus sõltub ka sellest, kui kaugel asub aine skaalal ankrupunktist (st, kui pikka ΔpK_a mõõtmiste ahelat on vaja ankrupunktist aineni jõudmiseks). Neil põhjustel ei ole kooskõllalisuse parameeter rangelt võttes tõlgendatav individuaalsete pK_a väärtuste mõõtemääramatusena. Samas annab see parameeter väga hea hinnangu mõõtmistulemuste üldisele kvaliteedile ja võimaldab võrrelda eri keskkondades koostatud skaalade usaldusväärsusi. [36]

Käesolevas töös on hapete skaala kooskõllalisuse standardhälve $s_H = 0,09 pK_a$ ühikut ja aluste skaala kooskõllalisuse standardhälve $s_A = 0,11 pK_a$ ühikut. Mõlemad kooskõllalisuse standardhälbed on ümardatult 0.1 ning nende väärtuste põhjal on õigustatud esitada ainete pK_a väärtused DFB keskkonnas 1 kohaga peale koma.

Need kooskõllalisuse parameetrid on suuremad kui nt MeCN (nii hapete kui aluste skaala jaoks $s = 0,03$ [33,34]) ja DCE ($s = 0,04$ [15]) keskkondades. Sellest võib järeldada, et tõenäoliselt siiski on ionpaardumise mõju DFB keskkonnas ainetele mõnevõrra erinev ning suhtelistel mõõtmistel ei taandu ionpaardumise mõju päriselt välja. Kuna DFB on oluliselt madalama polaarsusega lahusti kui MeCN (kus madalatel kontsentratsioonidel ionpaardumist praktiliselt ei esine), siis võib ionpaardumise mõju sõltuda ka mõõdetavate ainete kontsentratsioonist. Madalam kooskõlla hapete puhul võrreldes DCE keskkonnaga võib tuleneda ka sellest, et ioonsed ühendid kipuvad DFB keskkonnas rohkem sadenema. See viitab sellele, et DFB solvateerib ioone nõrgemini ja seega on taaskord ionpaardumine DFB keskkonnas tugevam ning selle mõju suurem.

4.2 UV-Vis spektrometrilise meetodi sobivus ainete pK_a väärtuste määramiseks 1,2-difluorobenseenis

Käesolevas töös tehtud mõõtmiste põhjal leiti, et kasutatud suhteline UV-Vis spektrometriline mõõtemetod on sobiv, et uurida ainete happelisi-aluselisi omadusi DFB keskkonnas ning leida

hapete pK_a ja aluste pK_{aH} väärtused. Tiitrimisreaktsioonid olid kiired (muutused spektrites olid silmapilkselt näha) ja pöörduvad. Reaktsioonide pöörduvust kontrolliti kõigi ainete korral tagasitiitrimise teel. Valitud titrandid sobisid uuritud ainete deprotoneerimiseks ja protoneerimiseks DFB keskkonnas.

DFB keskkonnas on selles töös kasutatud meetodiga võimalik mõõta aineid, mis neelavad lainepikkustel üle 290 nm. Sellest madalamal lainepikkusel neelab väga intensiivselt ka lahusti ise ning spektrid muutuvad müraseks. Enamiku selles töös uuritud hapete ja aluste neeldumismaksimumid jäid vahemikku 300–500 nm.

Töös kasutatud emalahuste kontsentratsioonide juures oli üldjuhul puhaste ainete lahustuvus parem aluste seas ja halvem hapete seas. Enamikul juhtudel siiski saavutati halvemini lahustuvate ainete täielik lahustumine pärast lahuse seismist. Probleemiks oli ka osade ainete ioonsete vormide halb lahustuvus DFB keskkonnas ja sellest tulenev sadenemine tiitrimisel. Sadenemine esines eelkõige segude tiitrimise puhul. Sadenemist tuli ette ka puhaste ainete tiitrimisel, kuid üldjuhul juhtus see alles tiitrimise lõpus, suurte lisatud titrandi koguste juures. Happelise titrandi valiku (TfOH ja $(C_3F_7SO_2)_2NH$) mõju sadenemise intensiivsusele ei täheldatud. Sadenemine oli tingitud sellest, et neutraalsed ühendid muutuvad tiitrimisel ioonseteks, mis madala polaarsusega keskkonnas nagu DFB lahustuvad reeglina halvemini kui neutraalid. Pärast sademe küveti põhja vajumist (selle kiirus varieerus ainete puhul) oli siiski võimalik spektromeetrilisi mõõtmisi teha. Võib öelda, et ilmselt sadenemine olulist mõju tulemuste kvaliteedile ei avaldanud, kuna spektritest ei olnud sadenemisest tulenevat kontsentratsiooni muutumist märgata.

Meetodi põhiliseks piiranguks on see, et eelkõige on võimalik mõõta happeid ja aluseid, mille anioonid või katioonid on suured ja delokaliseeritud laenguga. Väikeste ja lokaliseeritud anioonide ja katioonidega happeid ja aluseid kas ei ole üldse võimalik mõõta (vastavad ühendid lihtsalt sadenevad) või on tulemused palju madalama täpsusega (ioonpaardumine on oluliselt tugevam ja tekivad ka spetsiifilised vastasmõjud, eelkõige vesinikside). Aineid, millel ei ole neutraalne ega anioonne vorm ei neela üle 290 nm oleks põhimõtteliselt võimalik mõõta, kasutades teistsugust arvutusmeetodit, kuid sel juhul oleksid mõõtmised keerukamad (ja samuti ebatäpsemad), kuna tulemuste arvutamiseks tuleb kasutada täpseid kontsentratsioone.

4.3 Võrdlus teiste mittevsesikeskkondadega

Selles töös uuritud hapete jaoks oli võimalik leida ka pK_a väärtused MeCN ja DCE keskkonnas. Vastavad väärtused on toodud Tabelis 4.

Tabel 4. Uuritud hapete pK_a väärtused 1,2-difluorobenseenis (DFB), atsetonitriilis (MeCN) ja 1,2-dikloroetaanis (DCE).

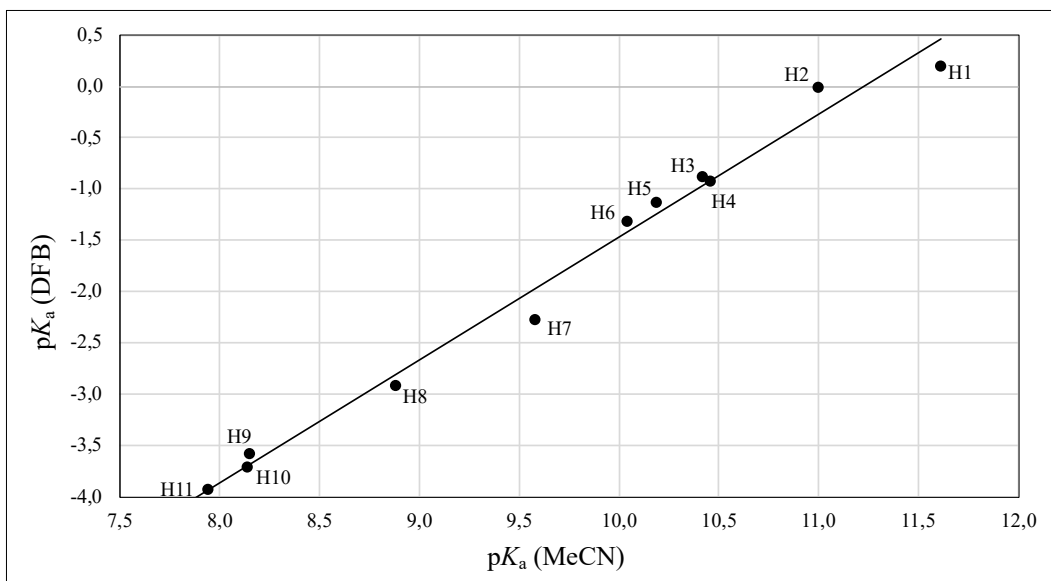
Hape	$pK_a(\text{DFB})^*$	$pK_a(\text{MeCN})^a$	$pK_a(\text{DCE})^{b,*}$
H1 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH(CN) ₂	0,2	11,61	
H2 Pikriinhape	0,0	11,00	0,0
H3 2,3,4,6-(CF ₃) ₄ -C ₆ H-CH(CN) ₂	-0,9	10,42	-0,7
H4 2,3,4,5,6-(CF ₃) ₅ -fenool	-0,9	10,46	
H5 4-CF ₃ -C ₆ F ₄ -CH(CN) ₂	-1,1	10,19	-0,8
H6 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NH-Tos	-1,3	10,04	-1,5
H7 2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ -CH(CN) ₂	-2,3	9,58	
H8 2,3,4,5,6-(CF ₃) ₅ -C ₆ -CH(CN) ₂	-2,9	8,88	-2,6
H9 (4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂) ₂ NH	-3,6	8,15	-3,7
H10 2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H) ₃ -fenool	-3,7	8,14	
H11 2,4,6-(SO ₂ OCH ₂ CF ₃) ₃ -fenool	-3,9	7,94	

^a Allikas [33], ^b allikas [15]. *Ioonpaarsed pK_a väärtused

Joonis 2 kujutab selles töös uuritud hapete pK_a väärtuste korrelatsiooni DFB ja MeCN keskkonnas. Korrelatsioonivõrrandiks saadi:

$$pK_a(\text{DFB}) = 1,19 pK_a(\text{MeCN}) - 13,4 \quad (27)$$

$$R^2 = 0,9872; s(\text{tõus}) = 0,05; s(\text{vabaliige}) = 0,4$$

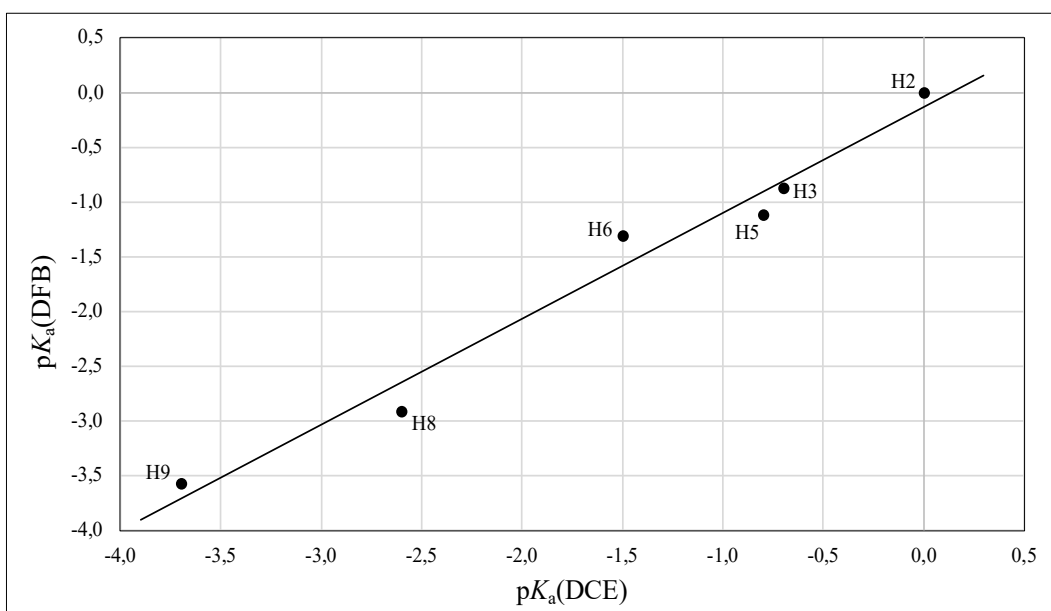


Joonis 2. Uuritud hapete pK_a väärtuste korrelatsioon 1,2-difluorobenseenis (DFB) ja atsetonitrilis (MeCN).

Joonis 3 kujutab hapete pK_a väärtuste korrelatsiooni DFB ja DCE keskkonnas. Korrelatsioonivõrrandiks saadi:

$$pK_a(\text{DFB}) = 0,97 pK_a(\text{DCE}) - 0,13 \quad (28)$$

$$R^2 = 0,9745; s(\text{tõus}) = 0,08; s(\text{vabaliige}) = 0,16$$



Joonis 3. Uuritud hapete pK_a väärtuste korrelatsioon 1,2-difluorobenseenis (DFB) ja 1,2-dikloroetaanis (DCE).

Hapete pK_a väärtuste korrelatsioonid nii MeCN kui DCE keskkondadega on head. DFB ja MeCN korrelatsioonivõrrandi tõusu 1,19 (standardhälve 0,05) põhjal võib öelda, et DFB diferentseeriv võime on mõnevõrra parem kui MeCN keskkonnal, mis on ka ootuspärane, kuna DFB happelised ja aluselised omadused on nõrgemad kui MeCN puhul. Hapete puhul ei ole märgata grupeerumist aineklasside järgi. DFB ja DCE korrelatsioonivõrrandi tõus 0,97 (standardhälve 0,08) on ühikulisest tõusust eristamatu, mis näitab, et nende kahe keskkonna diferentseeriv võime on sarnane. Ka see on ootuspärane, kuna DFB ja DCE on palju lähedasemate omadustega (madala polaarsusega ning väga nõrkade happeliste ja aluseliste omadustega) keskkonnad kui DFB ja MeCN.

Uuritud aluste pK_a väärtused DFB ja MeCN keskkondades on toodud Tabelis 5.

Tabel 5. Uuritud aluste pK_a väärtused 1,2-difluorobenseenis (DFB) ja atsetonitrilis (MeCN).

	Alus	$pK_a(\text{DFB})^*$	$pK_a(\text{MeCN})^a$
A1	2-NO ₂ -5-Cl-C ₆ H ₃ -N=P ₁ (pyrr) ₃	2,3	17,28
A2	2-NH ₂ -1-Me-bensimidiasool	1,8	16,32
A3	2-NO ₂ -4-CF ₃ -C ₆ H ₃ -N=P ₁ (pyrr) ₃	1,3	16,54
A4	4-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -N=N)-C ₆ H ₄ -N=P ₁ (Ph) ₂ pyrr	1,2	16,22
A5	4-(C ₆ H ₅ -N=N)-C ₆ H ₄ -N=P ₁ (Ph) ₃	0,5	15,58
A6	2-NH ₂ -püridiin	0,0	14,50
A7	2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ -N=P ₁ (pyrr) ₃	-0,4	14,91
A8	2-NH ₂ -akridiin	-0,7	13,67
A9	2,6-Cl ₂ -4-NO ₂ -C ₆ H ₂ -N=P ₁ (pyrr) ₃	-0,9	14,45
A10	2,6-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ -N=P ₁ (pyrr) ₃	-1,3	14,17
A11	Akridiin	-1,5	12,66
A12	5,6-bensokinoliin	-2,4	11,96
A13	Isokinoliin	-2,4	12,68

^a Allikas [34]. *Ioonpaarsed pK_a väärtused

Aluste puhul joonistuvad selgelt välja kaks erinevat korrelatsioonisirget, üks fosfaseenide jaoks ja teine lämmastikheterotsüklite jaoks (Joonis 4). Fosfaseenide korrelatsioonisirge pideva joonega, lämmastikheterotsüklite korrelatsioonisirge katkendliku joonega. Fosfaseenide korrelatsioonisirgeks saadi:

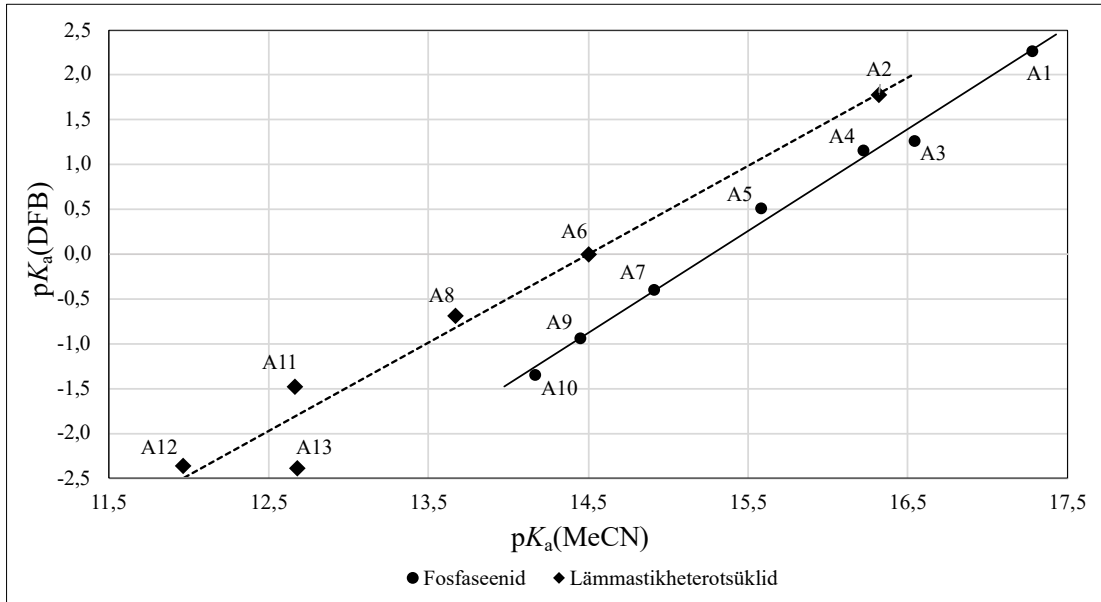
$$pK_a(\text{DFB}) = 1,14 pK_a(\text{MeCN}) - 17,4 \quad (29)$$

$$R^2 = 0,9930; s(\text{tõus}) = 0,04; s(\text{vabaliige}) = 0,7$$

Lämmastikheterotsüklite korrelatsioonivõrrandiks saadi:

$$pK_a(\text{DFB}) = 0,98 pK_a(\text{MeCN}) - 14,3 \quad (30)$$

$$R^2 = 0,9606; s(\text{tõus}) = 0,10; s(\text{vabaliige}) = 1,4$$



Joonis 4. Uuritud aluste pK_a väärtuste korrelatsioon 1,2-difluorobenseenis (DFB) ja atsetonitrilis (MeCN).

Joonis 4 demonstreerib, et pK_a väärtuste korrelatsioon kahe keskkonna vahel on parem fosfaseenide seas ja halvem lämmastikheterotsüklite seas. Nende korrelatsioonivõrrandite tõusude põhjal (fosfaseenidel 1,14, standardhälve 0,04 ja lämmastikheterotsüklitel 0,98, standardhälve 0,10) on fosfaseenide seas DFB diferentseeriv võime parem kui MeCN keskkonnal (tõusu erinevus ühikulisest tõusust on oluline), samas lämmastikheterotsüklite puhul on DFB ja MeCN keskkonna diferentseerivad võimed sarnased ja regressioonisirge tõus on ühikulisest tõusust eristamatu

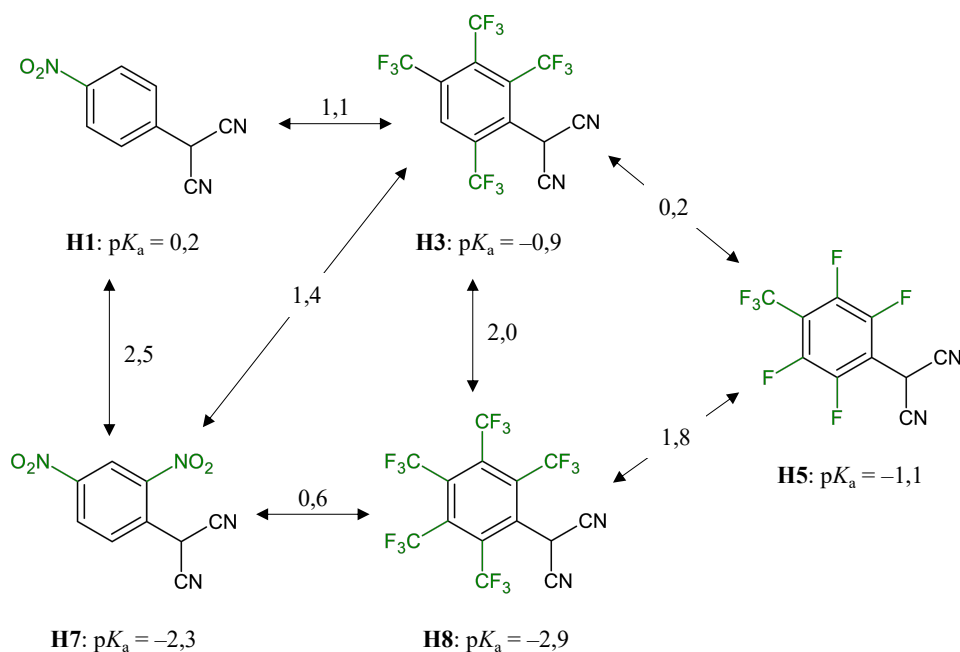
Keskeltläbi on lämmastikheterotsükliidid DFB keskkonnas umbes 0,7 kuni 1,0 pK_a ühiku võrra tugevamad alused kui MeCN keskkonnas nendega sama tugevad fosfaseenid. Võrreldes fosfaseenidega, mille laeng on katioonis hästi delokaliseeritud ja varjestatud, on lämmastikheterotsüklite katioonides laeng halvemini varjestatud, mistõttu võivad DFB keskkonnas lämmastikheterotsüklite katioonid olla rohkem stabiliseeritud ionpaardumisest,

mistõttu näiliselt tunduvad lämmastikheterotsüklid olema DFB keskkonnas suhteliselt tugevamad alused.

4.4 Hapete ja aluste tugevuse sõltuvus struktuurist

Mitmed töös uuritud hapetest ja alustest sisaldavad sarnaseid struktuurifragmente, mistõttu on võimalik vaadelda ka hapete ja aluste tugevuse ja struktuuri sõltuvusi DFB keskkonnas.

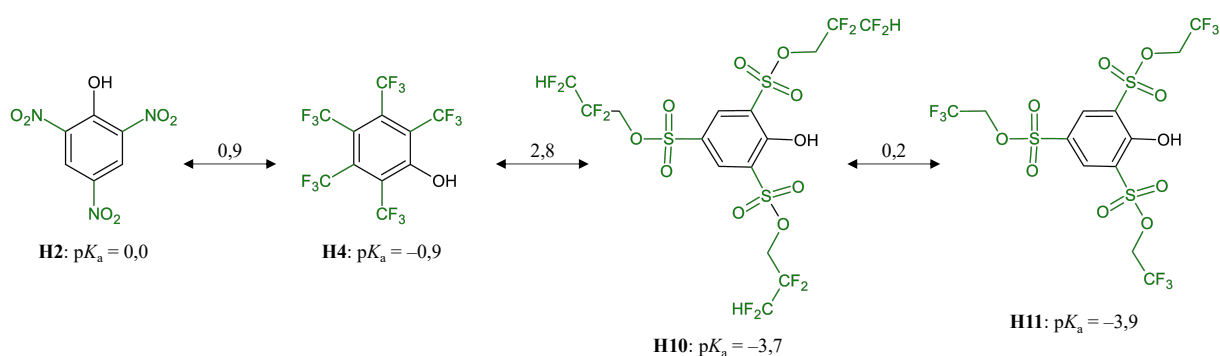
Selles töös uuritud CH-happed kuuluvad kõik fenüülmalononitriilide hulka. Neist hapetest kõige nõrgem on **H1**, millel on asendis 4 üks NO₂-rühm (Joonis 5). Teise nitrorühma lisamine asendisse 2 (hape **H7**), muudab happe 2,5 pK_a ühiku võrra tugevamaks. Erinevate fluori sisaldavate asendusrühmadega fenüülmalononitriilide puhul on näha, et kui happele **H3** lisada ka teise *meta*-asendisse CF₃-rühm, muudab see happe 2,0 pK_a ühiku võrra happelisemaks (hape **H8**). Kui happes **H8** aga asendada *orto*- ja *meta*-asendites olevad CF₃-rühmad F-rühmadega, siis muutub hape 1,8 pK_a ühiku võrra nõrgemaks (hape **H5**). Sellest võib järeldada, et CF₃-rühmad aitavad paremini anioonis laengu delokaliseerida kui F-rühmad. Samuti võib näiteks hapete **H3** ja **H7** võrdlusest näha, et NO₂-rühmad on CF₃-rühmadest oluliselt võimekamad laengu delokaliseerimises tänu tugevamatele resonants- ja induktsiooniefektidele. Kahe NO₂-rühmaga (asendites 2 ja 4) hape **H7** on 1,4 pK_a ühiku võrra tugevam kui nelja CF₃-rühmaga (asendites 2, 3, 4 ja 6) hape **H3**.



Joonis 5. CH-hapete tugevuse sõltuvus struktuurist.

Kui võrrelda CH-hapete tugevuste erinevusi DFB ja MeCN keskkonnas selgub, et nõrgemate hapete puhul on tugevuste erinevused kahes keskkonnas sarnasemad: MeCN keskkonnas nt **H1** ja **H3** tugevuste erinevus 1,19 pK_a ühikut, **H3** ja **H5** tugevuste erinevus 0,23 pK_a ühikut. Veidi tugevamate hapete puhul on aga erinevused keskkondade vahel suuremad. MeCN keskkonnas kipuvad pK_a väärtuste erinevused olema väiksemad kui DFB keskkonnas: MeCN keskkonnas nt **H1** ja **H7** tugevuste erinevus 2,03 pK_a ühikut, **H3** ja **H8** tugevuste erinevus 1,54 pK_a ühikut, **H3** ja **H7** 0,84 pK_a ühikut.

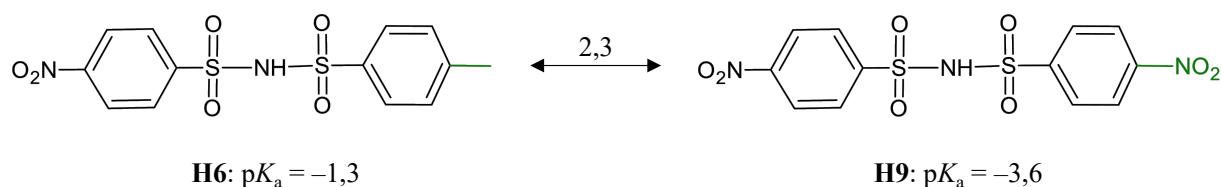
Töös uuritud OH-happed on esindatud nelja fenooliga (Joonis 6). Nende seas on üks NO₂-rühmadega hape (**H2**) ja üks CF₃-rühmadega hape (**H4**). Aromaatse tuumas kolme NO₂-rühma (asendites 2, 4 ja 5) asendamine viie CF₃-rühmaga (asendites 2 kuni 6) muudab happe 0,9 pK_a ühiku võrra tugevamaks. Oluliselt paremini delokaliseerivad aniooni negatiivset laengut aromaatse tuumas asuvad SO₂OCH₂CF₂CF₂H- ja SO₂OCH₂CF₃-rühmad (happed **H10** ja **H11**). Nitrorühmade asendamine happes **H2** 2,2,3,3-tetrafluoropropoksülsulfonüülrühmadega happes **H10** muudab happe 3,7 pK_a ühiku võrra tugevamaks. Nitrorühmade asendamine 2,2,2-trifluoroetoksülsulfonüülrühmadega muudab happe 3,9 pK_a ühiku võrra tugevamaks. Happed **H11** tekitavad sulfonüülrühmades teise süsiniku küljes olevad kolm F-rühma tugevama induktsiooniefekti kui happes **H10** teise süsiniku küljes olevad kaks F-rühma ja üks CF₂H-rühm. Samas, kuna vastavate asendusrühmadega süsinikud asuvad happelisuse tsentrist küllalt kaugel, ei ole efekt tugev ning hapete **H10** ja **H11** tugevuse erinevus on kõigest 0,2 pK_a ühikut.



Joonis 6. OH-hapete tugevuse sõltuvus struktuurist.

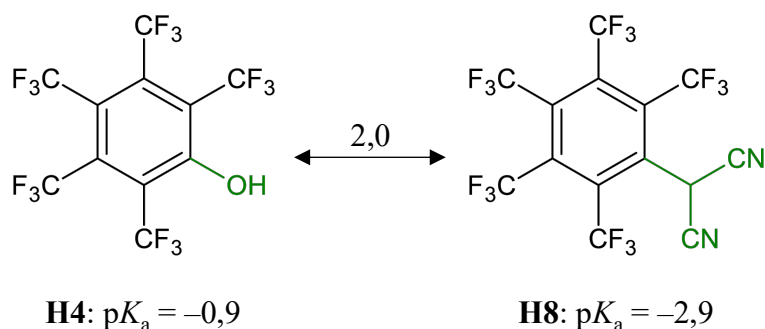
Töös uuriti kahte sarnase struktuuriga NH-hapet (Joonis 7). Happed **H6** on teise aromaatses tuumas küljes asendis 4 metüülrühm, happes **H9** on aga selle asemel NO₂-rühm. Sellest on näha NO₂-rühma tunduvalt paremat võimet aniooni negatiivset laengut happelisustsentrile lämmastikult enda peale tõmmata. Metüülrühma asendamine nitrorühmaga muudab happe 2,3

pK_a ühiku võrra tugevamaks. DCE keskkonnas on nende hapete tugevuste erinevus umbes 2,2 pK_a ühikut, mis viitab taaskord DFB ka DCE sarnastele diferentseerivatele võimetele. Polaarsemas keskkonnas nagu MeCN on aga nende H6 ja H9 pK_a väärtuste erinevus väiksem, 1,9 pK_a ühikut.



Joonis 7. NH-hapete tugevuse sõltuvus struktuurist.

Hapete **H4** ja **H8** võrdlemisel on võimalik analüüsida ka deprotoneeruva rühma mõju happe tugevusele (Joonis 8). Mõlema happe ühine struktuurielement on benseenituum, milles asendites 2 kuni 6 on CF_3 -rühmad. Happe **H4** puhul on deprotoneeruvaks rühmaks OH-rühm, happe **H8** puhul on deprotoneeruvaks rühmaks $CH(CN)_2$ -rühm. Nende hapete võrdlusest on näha, et CH-hape on 2,0 pK_a ühiku võrra tugevam kui OH-hape. Malononitriili happelisuse tsentri $-CH(CN)_2$ deprotoneerumisel moodustunud $-C(CN)_2^-$ fragment on mahukam kui deprotoneerunud OH rühmast moodustunud fenolaatrühm $-O^-$ fenoolis, mistõttu on hapes **H8** aniooni negatiivne laeng ainuüksi juba deprotoneerivas fragmendis rohkemate aatomite peale ära jaotatud kui hapes **H4**. Vesilahustes tuleneb OH-hapete kõrge happelisus paljuski sellest, et veemolekulid solvateerivad $-OH$ rühma deprotoneerumisel tekkivat fenolaatrühma $-O^-$, DFB keskkonnas aga selline aniooni stabilisatsioon puudub.



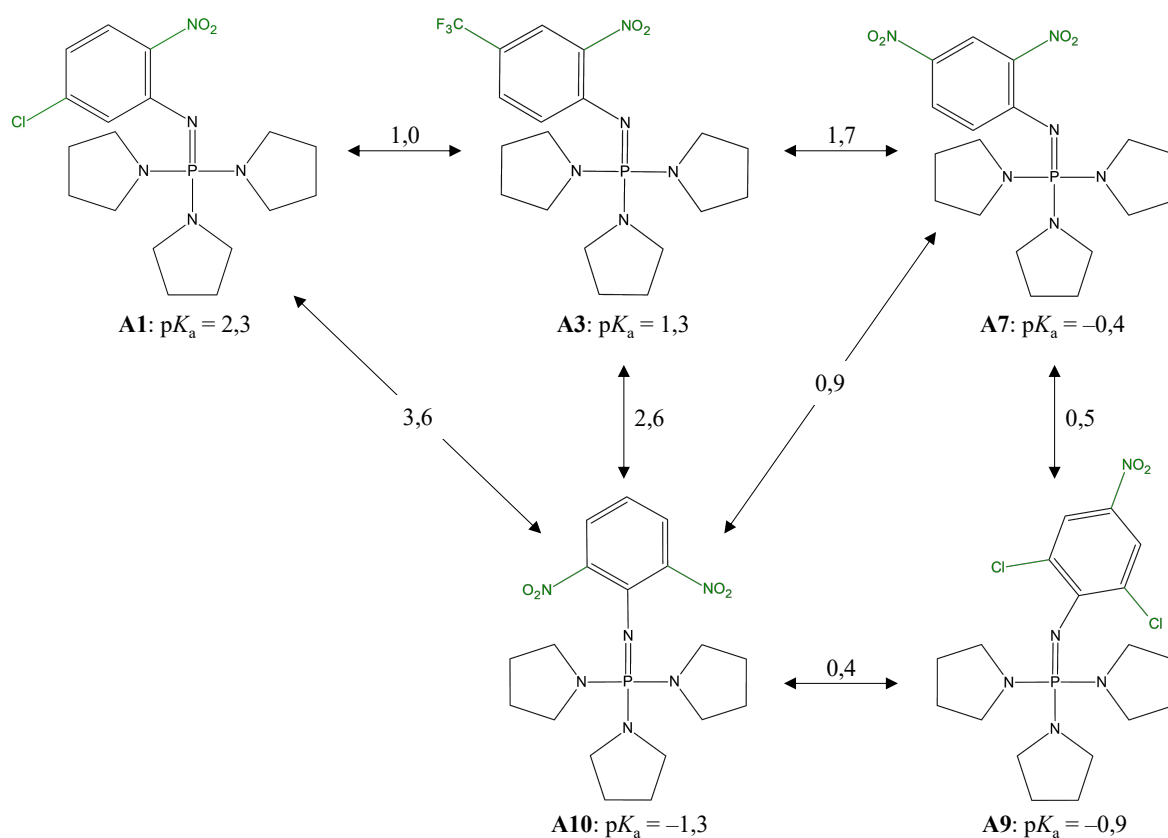
Joonis 8. Deprotoneeruva rühma mõju happe tugevusele.

Töös uuritud seitsmest fosfaseenist viis olid struktuuri poolest sarnased selles osas, et kõigil asus fosfori küljes kolm pürrolidinorühma ja lämmastiku küljes fenüülrühm, mille küljes olid

erinevad asendajad (Joonis 9). Alustel **A1**, **A3** ja **A7** on fenüülrühmas asendis 2 NO₂-rühm. Alusel **A1** on lisaks nitrorühmale ka asendis 5 Cl-rühm. Kui asendada 5-asendis Cl-rühm 4-asendis CF₃-rühmaga, muudab see aluse 1,0 pK_a ühiku võrra nõrgemaks (alus **A3**). Kui aga CF₃-rühma asemel on teine NO₂-rühm, muutub alus veel 1,7 pK_a ühiku võrra nõrgemaks (alus **A7**). Reas 5-Cl → 4-CF₃ → 4-NO₂ suureneb asendusrühmade võime vähendada protoneerumistsentri lämmastikul elektrontihedust, mistõttu aluste tugevus väheneb reas **A1** → **A3** → **A7**.

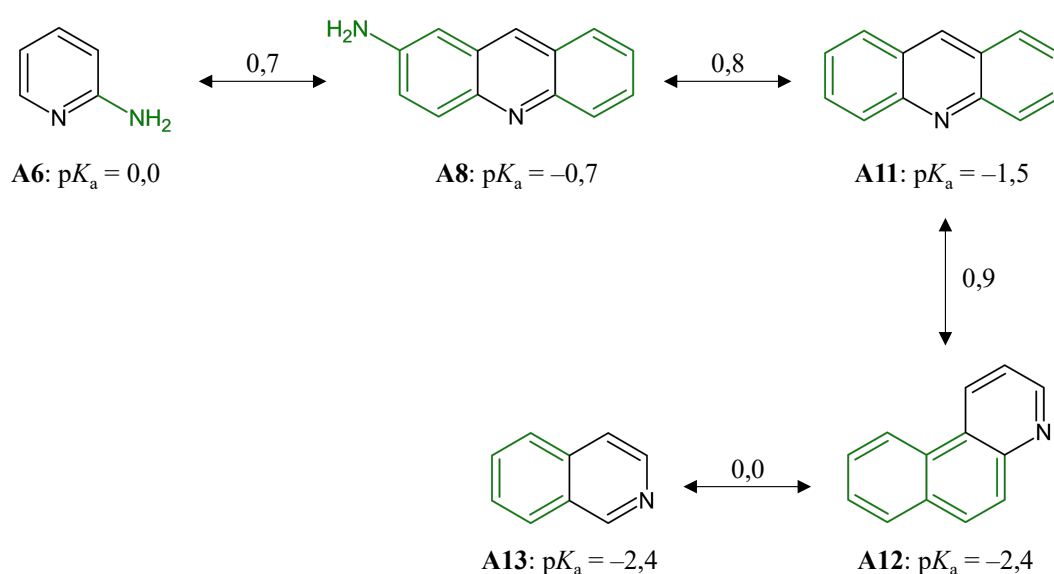
Aluste **A7** ja **A9** võrdlemisel on näha, et mõlemal on *para*-asendis nitrorühm, kuid alusel **A7** on ühes *orto*-asendis nitrorühm, aga alusel **A9** on mõlemas *orto*-asendis Cl-rühm. Ühe *orto*-asendis oleva nitrorühma asendamine mõlemas *orto*-asendis olevate Cl-rühmadega suurendab induktsiooniefekti, mistõttu **A9** on 0,5 pK_a ühiku võrra nõrgem alus kui **A7**.

Alustel **A7** ja **A10** on mõlemal fenüülrühmas kaks NO₂-asendusrühm. Kui mõlemad nitrorühmad on *orto*-asendites (**A10**), on alus 0,9 pK_a ühiku võrra nõrgem võrreldes sellega, kui nitrorühmad on *para*- ja *orto*-asendites (**A7**). Kaks *orto*-asendites olevat nitrorühma tekitavad eriti tugeva resonants- ja induktsiooniefekti ning elektrontihedus protoneerual lämmastikul on veel oluliselt väiksem.



Joonis 9. Fosfaseenide aluselisuse sõltuvus struktuurist.

Töös uuritud viie lämmastikheterotsükli ühiseks struktuurilemendiks on püridiinituum (Joonis 10). 2-NH₂-püridiini (**A6**) aminorühm suurendab elektrontihedust aromaatses tuumas ja protoneerual lämmastikul, mis tingib kõrgema aluselise kui ülejäänutel püridiinituuma sisaldavatel lämmastikheterotsüklitel. Alused **A8** ja **A11** kuni **A13** sisaldavad erinevatel positsioonidel benseenituumasid püridiinituuma küljes. Mida suurem on aromaadne süsteem, seda suuremasse ruumalasse on võimalik laiali jagada katioonne positiivne laeng ning see stabiliseerib katiooni, muutes aluse tugevamaks. Seda on näha aluste **A11** ja **A13** võrdlemisel – väiksema aromaatses süsteemiga alus **A13** on 0,9 pK_a ühiku võrra nõrgem alus kui **A11**. Kui akridiini (**A11**) lisada asendisse 2 ka aminorühm (**A8**), muudab see aluse 0,8 pK_a ühiku võrra tugevamaks.



Joonis 10. Püridiinituuma sisaldavate lämmastikheterotsükelite aluselise sõltuvus struktuurist.

5. Kokkuvõte

Selles töös määrati 11 happe ja 13 aluse suhtelised happelisused (pK_a väärtused) ja aluselisused (konjugeeritud hapete pK_a väärtused) 1,2-difluorobenseenis. Uuritud hapeteks oli 4 OH-hapet (fenoolid), 2 NH-hapet (sulfoonimiidid) ja 5 CH-hapet (fenüülmalononitriilid), uuritud alusteks oli 7 fosfaseeni ja 6 lämmastikheterotsükliit. Hapete ja aluste pK_a skaalade kooskõlalisuse parameetriteks saadi vastavalt $s_H = 0,09$ pK_a ühikut ja $s_A = 0,11$ pK_a ühikut, mis on mõnevõrra suuremad kui atsetonitriilis ja 1,2-dikloroetaanis mõõdetud skaalade puhul. Ühtlasi veenduti, et valitud UV-Vis spektromeetriline meetod on sobiv pK_a väärtuste määramiseks DFB keskkonnas.

Samuti uuriti, kuidas korreleeruvad DFB keskkonnas mõõdetud pK_a väärtused MeCN ja DCE keskkondades mõõdetud pK_a väärtustega. Leiti, et nii hapete kui aluste pK_a väärtused korreleeruvad nende keskkondade vahel hästi. Korrelatsioonisirgete tõusude põhjal on DFB diferentseeriv võime hapetele parem kui MeCN keskkonnal ja ligilähedane DCE keskkonnaga. Aluste puhul on DFB diferentseeriv võime fosfaseenidele parem kui MeCN keskkonnal, kuid lämmastikheterotsükliitele olid DFB ja MeCN keskkonna diferentseerivad võimed sarnased.

Selles töös koostatud pK_a skaalad hapete ja aluste jaoks on võimalik edasi laiendada, mõõtes juurde veel uute hapete ja aluste pK_a väärtuseid. Skaalade mitmekesisuse suurendamiseks võiks valida aineid ka teistest aineklassidest. Samuti oleks võimalik proovida mõõta ka aineid, mille neutraalne ja ioone vorm ei neela lainepikkustel üle 290 nm, kasutades tulemuste arvutamiseks teistsugust meetodit.

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. 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.
4. K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. K. Kaupmees, R. Järviste, I. Leito, *Basicity of Very Weak Bases in 1,2-Dichloroethane*, *Chemistry - A European Journal*. 22 (2016) 17445–17449.
9. 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.
10. 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.
11. 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.

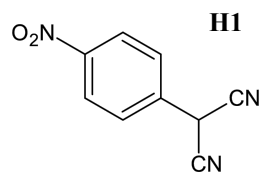
12. T.R. O'Toole, J.N. Younathan, B.P. Sullivan, T.J. Meyer, 1,2-Difluorobenzene: a relatively inert and noncoordinating solvent for electrochemical studies on transition-metal complexes, *Inorganic Chemistry*. 28 (1989) 3923–3926.
13. F.G. Bordwell, Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution, *Accounts of Chemical Research*. 21 (1988) 456–463.
14. 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.
15. 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.
16. T. Troadec, S. Tan, C.J. Wedge, J.P. Rourke, P.R. Unwin, A.B. Chaplin, One-Electron Oxidation of $[M(P^tBu_3)_2]$ ($M=Pd, Pt$): Isolation of Monomeric $[Pd(P^tBu_3)_2]^+$ and Redox-Promoted C–H Bond Cyclometalation, *Angewandte Chemie International Edition*. 55 (2016) 3754–3757.
17. B.M. Lindley, A.G. Walden, A.M. Brasacchio, A. Casuras, N. Lease, C.-H. Chen, A.S. Goldman, A.J.M. Miller, Electrochemical C–H bond activation *via* cationic iridium hydride pincer complexes, *Chemical Science*. 10 (2019) 9326–9330.
18. D. Yoo, S. Yang, K.J. Kim, J.W. Choi, Fluorinated Aromatic Diluent for High-Performance Lithium Metal Batteries, *Angewandte Chemie International Edition*. 59 (2020) 14869–14876.
19. M.D. Doherty, S.J. Konezny, V.S. Batista, G.L. Soloveichik, Electrochemical reactions of pincer rhodium(I) complexes, *Journal of Organometallic Chemistry*. 762 (2014) 94–97.
20. B. Thapaliya, S. Debnath, N. Arulsamy, D.M. Roddick, Synthesis and Structural Characterization of an Unusual Platinum π -Arene Complex: $(\eta^6-C_6H_3Me_3)Pt[(C_2F_5)_2PMe]Me^+$, *Organometallics*. 34 (2015) 4018–4022.
21. S.A. Föhrenbacher, M.J. Krahfuss, L. Zapf, A. Friedrich, N.V. Ignat'ev, M. Finze, U. Radius, Tris(pentafluoroethyl)difluorophosphorane: A Versatile Fluoride Acceptor for Transition Metal Chemistry, *Chemistry – A European Journal*. 27 (2021) 3504–3516.
22. S.D. Pike, M.R. Crimmin, A.B. Chaplin, Organometallic chemistry using partially fluorinated benzenes, *Chemical Communications*. 53 (2017) 3615–3633.

23. 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.
24. E. Parman, L. Toom, S. Selberg, I. Leito, Determination of pK_a values of fluorocompounds in water using ¹⁹F NMR, *Journal of Physical Organic Chemistry*. 32 (2019) 3940–3947.
25. S. Száraz, D. Oesterhelt, P. Ormos, pH-induced structural changes in bacteriorhodopsin studied by Fourier transform infrared spectroscopy, *Biophysical Journal*. 67 (1994) 1706–1712.
26. B.H. Pogostin, A. Malmendal, C.H. Londergan, K.S. Åkerfeldt, pK_a Determination of a Histidine Residue in a Short Peptide Using Raman Spectroscopy, *Molecules*. 24 (2019) 405–416.
27. A. Leesment, I. Kaljurand, A. Trummal, A. Kütt, T. Netscher, W. Bonrath, I. Leito, Validation and extension of the gas-phase superacidity scale, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. (2020) 8598–8605.
28. T. Rodima, I. Kaljurand, A. Pihl, V. Mäemets, I. Leito, I.A. Koppel, Acid–Base Equilibria in Nonpolar Media. 2.¹ Self-Consistent Basicity Scale in THF Solution Ranging from 2-Methoxypyridine to EtP₁(pyrr) Phosphazene, *The Journal of Organic Chemistry*. 67 (2002) 1873–1881.
29. T. Rodima, V. Mäemets, I. Koppel, Synthesis of N-aryl-substituted iminophosphoranes and NMR spectroscopic investigation of their acid–base properties in acetonitrile, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. 16 (2000) 2637–2644.
30. S. Selberg, T. Rodima, M. Lõkov, S. Tshepelevitsh, T. Haljasorg, S. Chhabra, S.A. Kadam, L. Toom, S. Vahur, I. Leito, Synthesis and properties of highly lipophilic phosphazene bases, *Tetrahedron Letters*. 58 (2017) 2098–2102.
31. 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. Rösenthaller, 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.

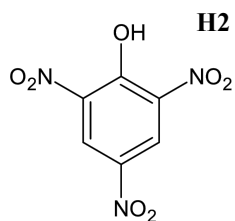
32. I. Leito, I. Kaljurand, I.A. Koppel, L.M. Yagupolskii, V.M. Vlasov, Spectrophotometric Acidity Scale of Strong Neutral Brønsted Acids in Acetonitrile, *The Journal of Organic Chemistry*. 63 (1998) 7868–7874.
33. A. Kütt, S. Tshepelevitsh, J. Saame, M. Lõkov, I. Kaljurand, S. Selberg, I. Leito, Strengths of Acids in Acetonitrile, *European Journal of Organic Chemistry*. 9 (2021) 1407–1419.
34. 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.
35. 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.
36. L. Sooväli, I. Kaljurand, A. Kütt, I. Leito, Uncertainty estimation in measurement of pKa values in nonaqueous media: A case study on basicity scale in acetonitrile medium, *Analytica Chimica Acta*. 566 (2006) 290–303.

7. Lisad

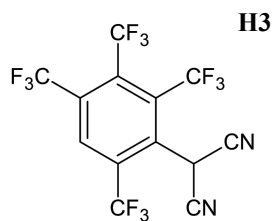
Lisa 1. Uuritud hapete struktuurvalemid.



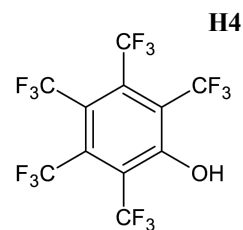
4-NO₂-C₆H₄-CH(CN)₂



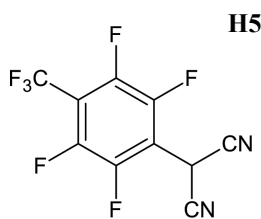
Pikriinhape



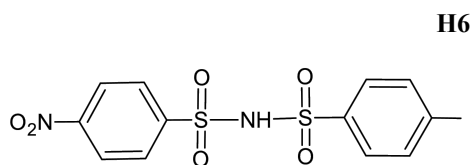
2,3,4,6-(CF₃)₄-C₆H-CH(CN)₂



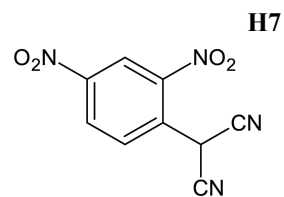
2,3,4,5,6-(CF₃)₅-fenool



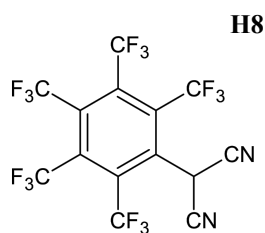
4-CF₃-C₆F₄-CH(CN)₂



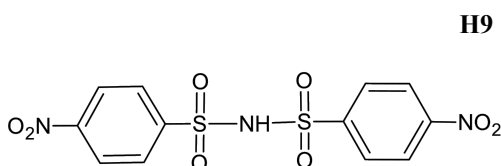
4-NO₂-C₆H₄-SO₂-NH-Tos



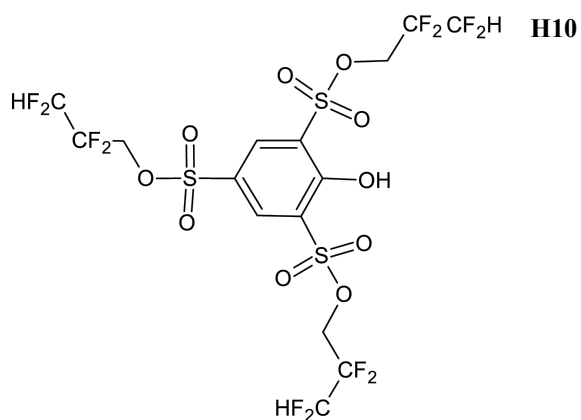
2,4-(NO₂)₂-C₆H₃-CH(CN)₂



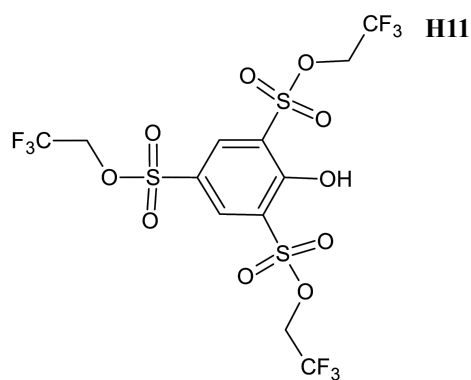
2,3,4,5,6-(CF₃)₅-C₆-CH(CN)₂



(4-NO₂-C₆H₄-SO₂)₂NH

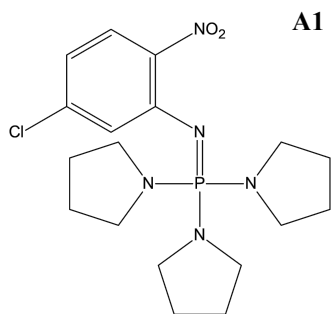


2,4,6-(SO₂OCH₂CF₂CF₂H)₃-fenool

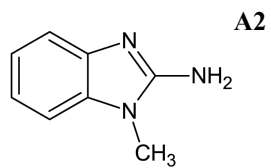


2,4,6-(SO₂OCH₂CF₃)₃-fenool

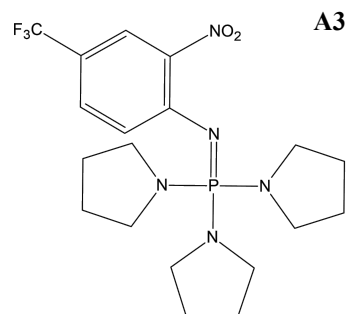
Lisa 2. Uuritud aluste struktuurvalemid.



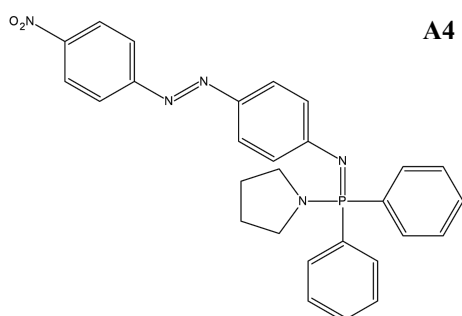
2-NO₂-5-Cl-C₆H₃-N=P₁(pyrr)₃



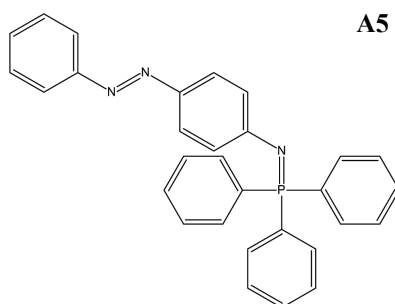
2-NH₂-1-Me-benzimidasool



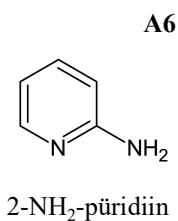
2-NO₂-4-CF₃-C₆H₃-N=P₁(pyrr)₃



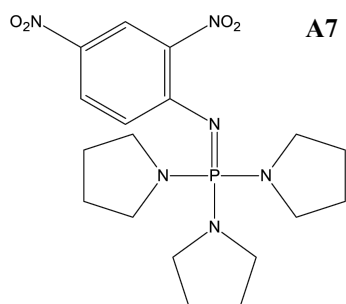
4-(4-NO₂-C₆H₄-N=N)-C₆H₄-N=P₁(Ph)₂pyrr



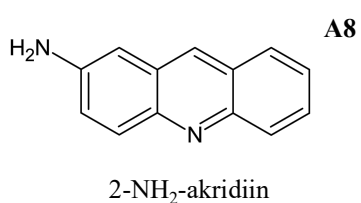
4-(C₆H₅-N=N)-C₆H₄-N=P₁(Ph)₂pyrr



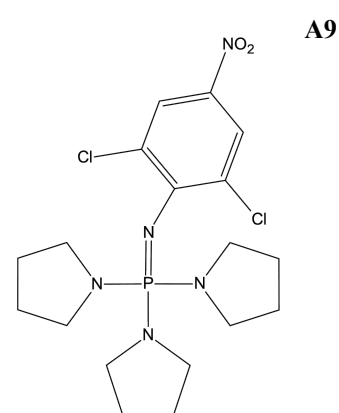
2-NH₂-püridiin



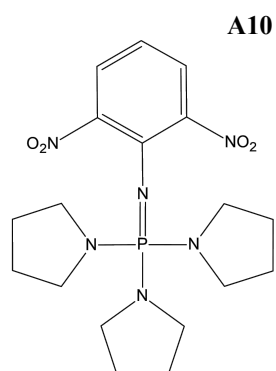
2,4-(NO₂)₂-C₆H₃-N=P₁(pyrr)₃



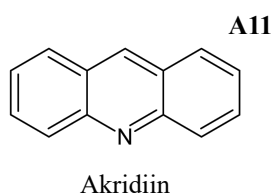
2-NH₂-akridiin



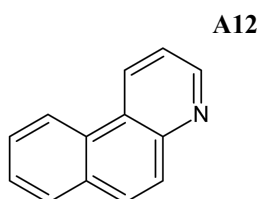
2,6-Cl₂-4-NO₂-C₆H₂-N=P₁(pyrr)₃



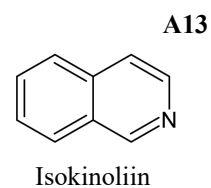
2,6-(NO₂)₂-C₆H₃-N=P₁(pyrr)₃



Akridiin

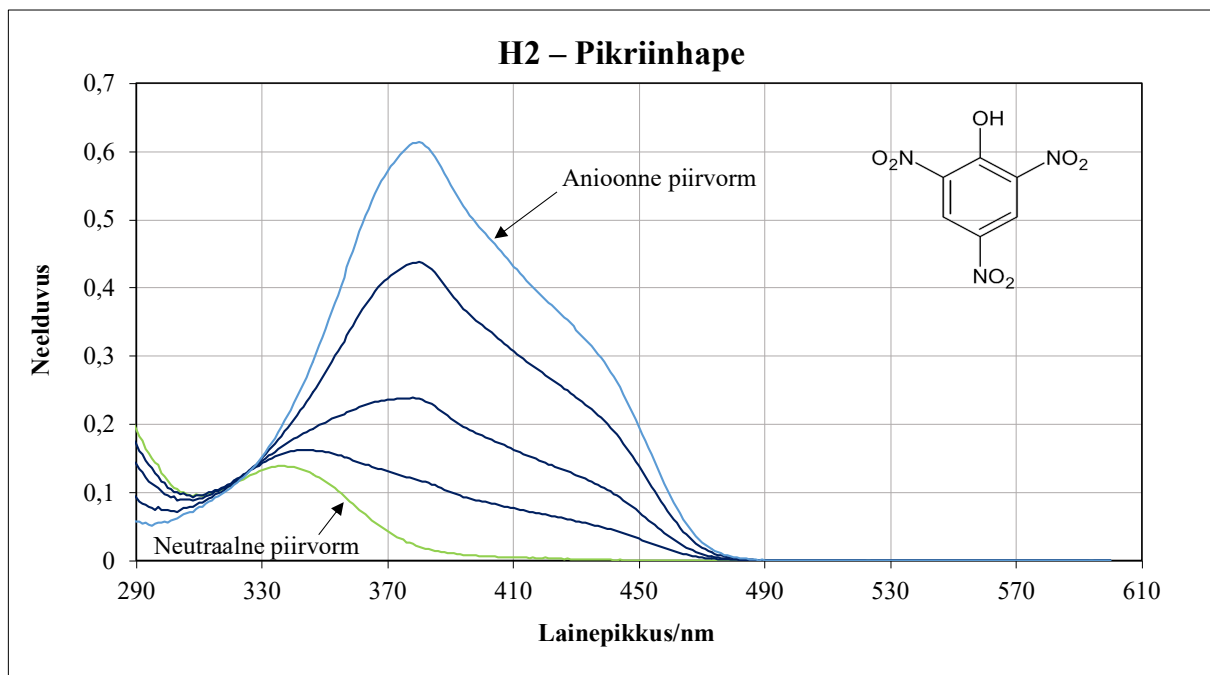
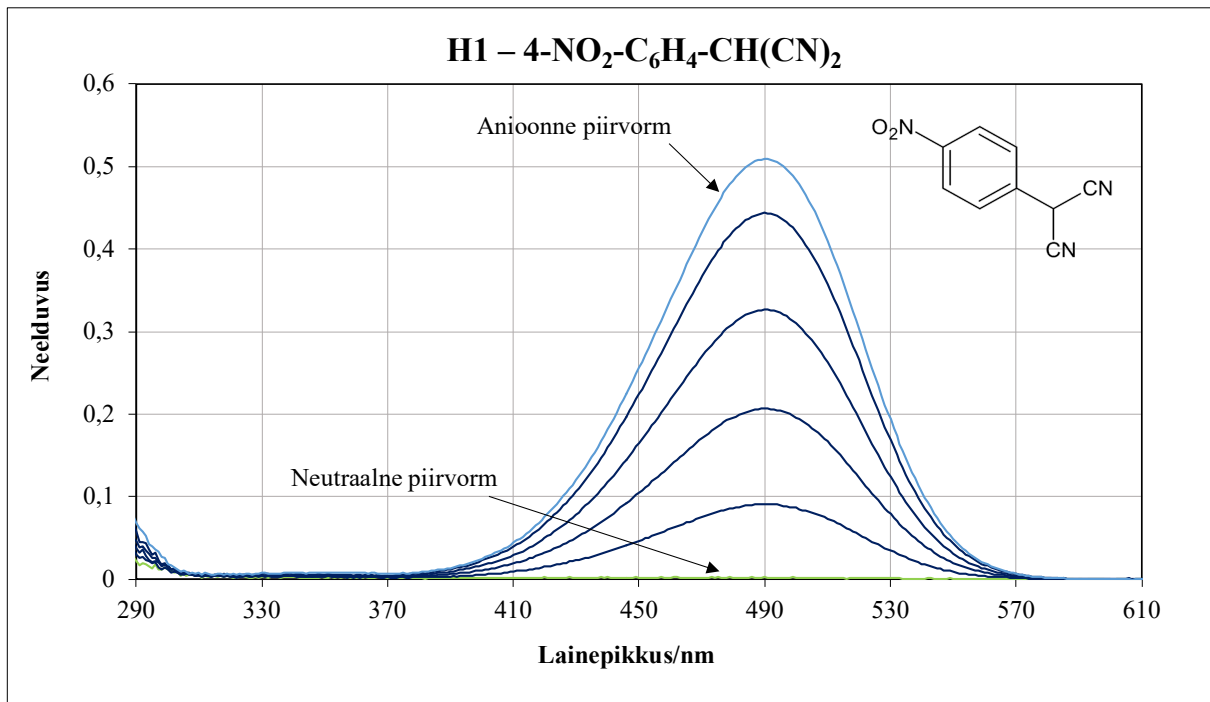


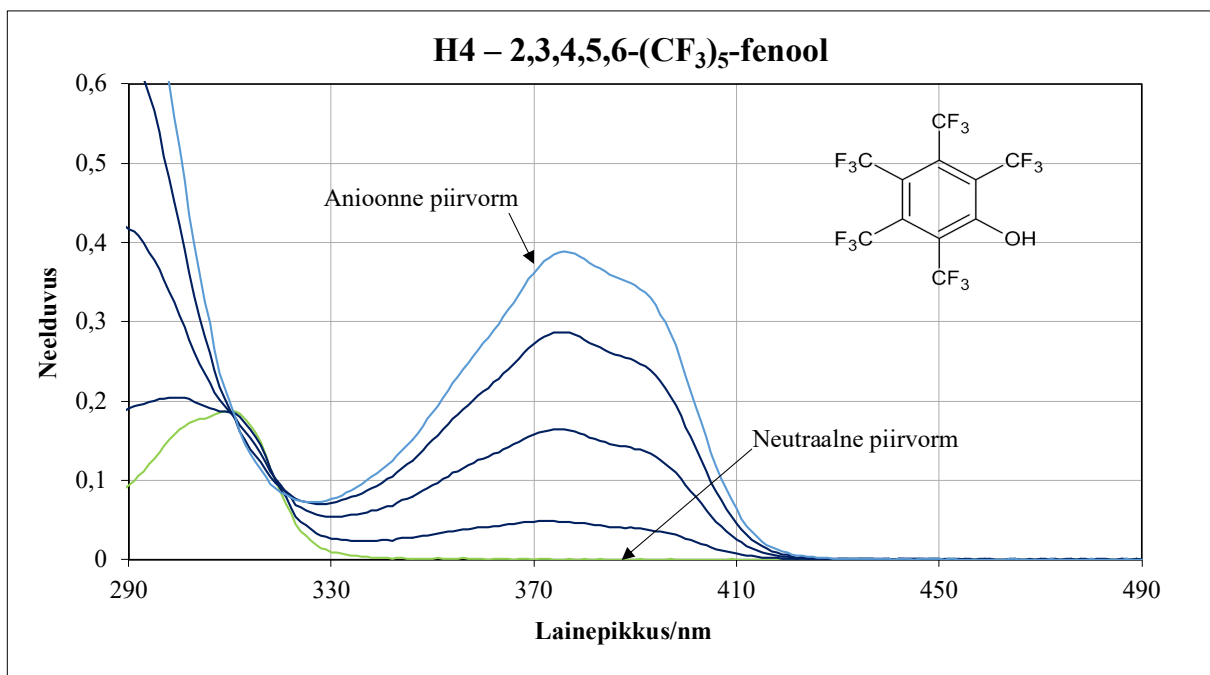
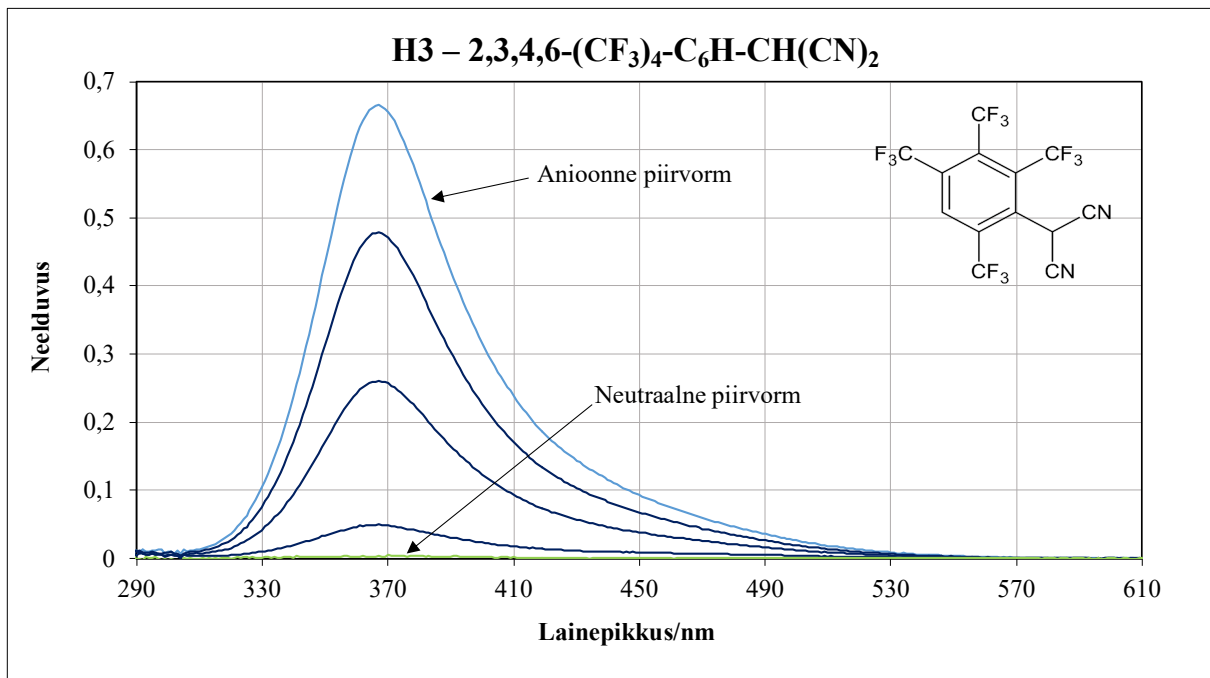
5,6-bensokinoliin

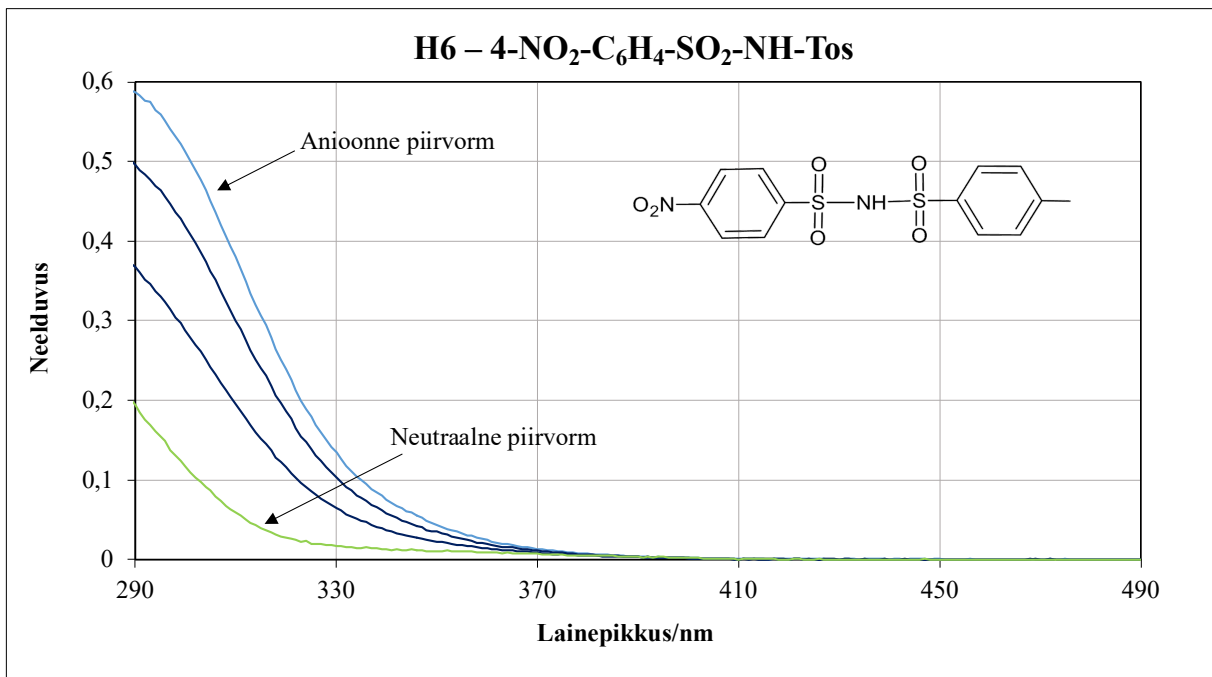
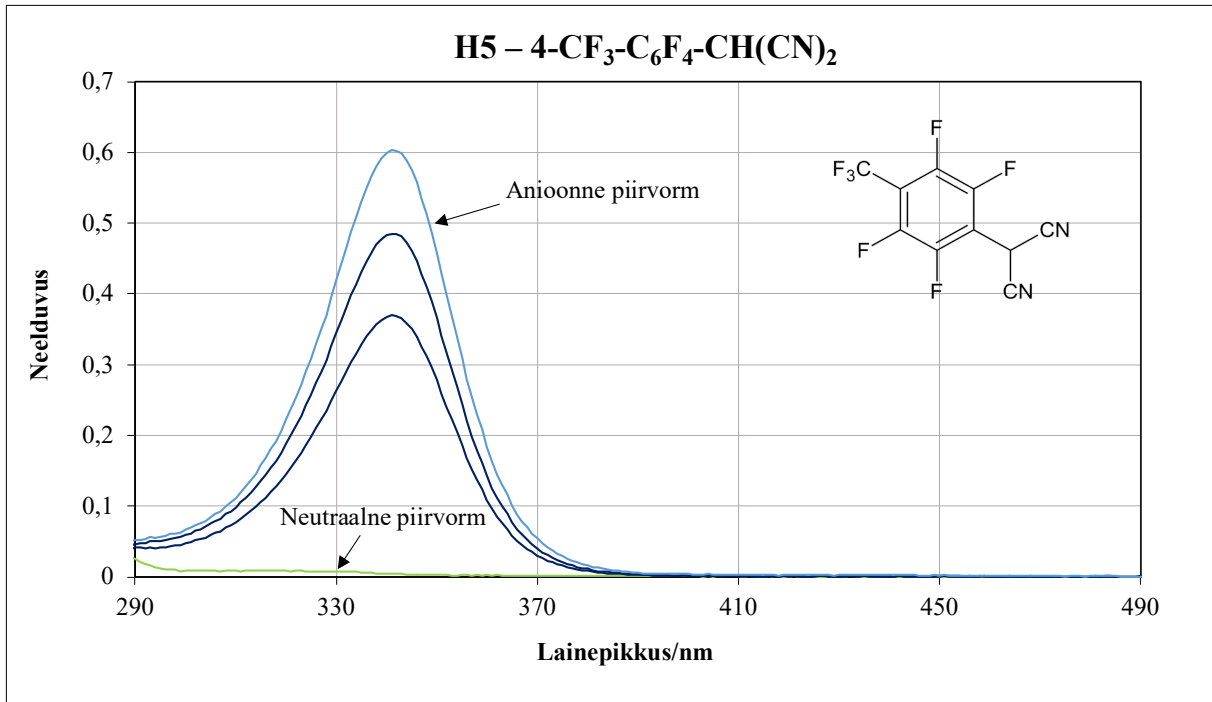


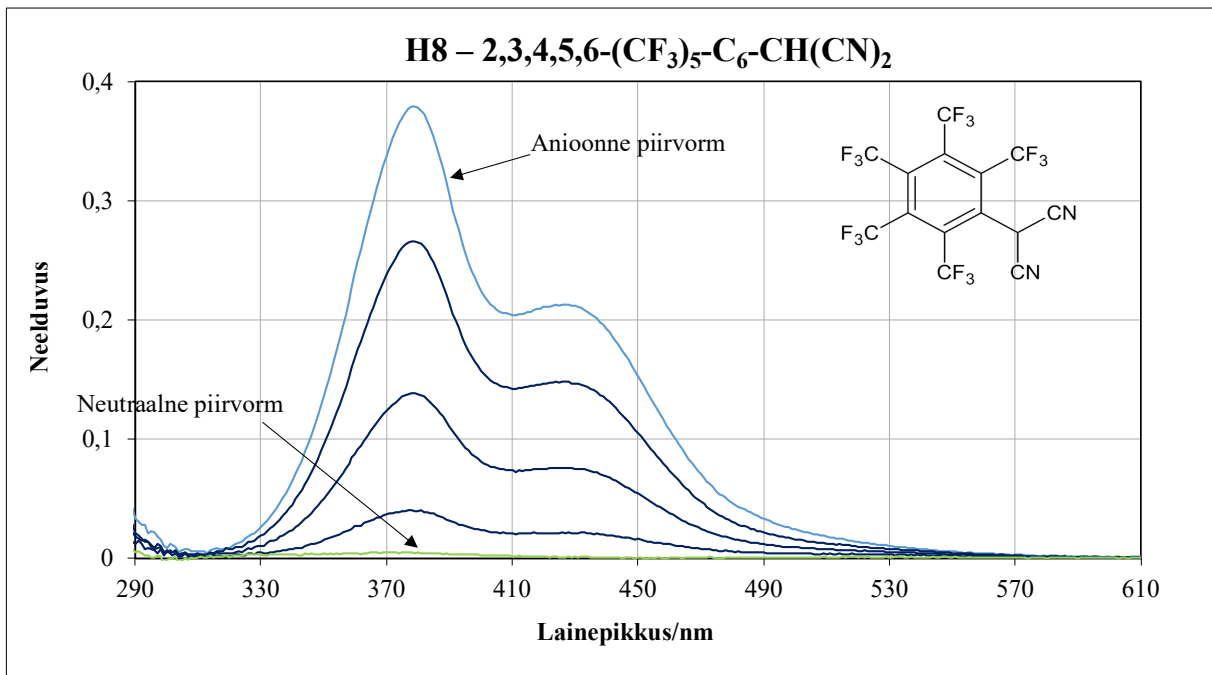
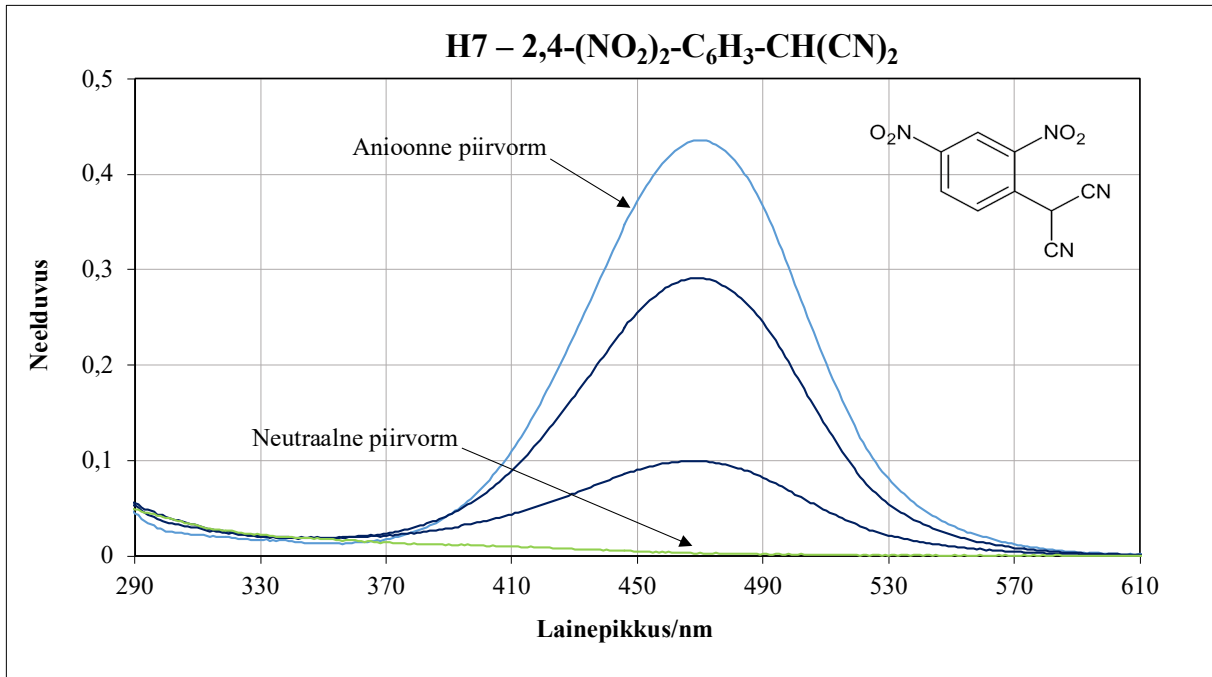
Isokinoliin

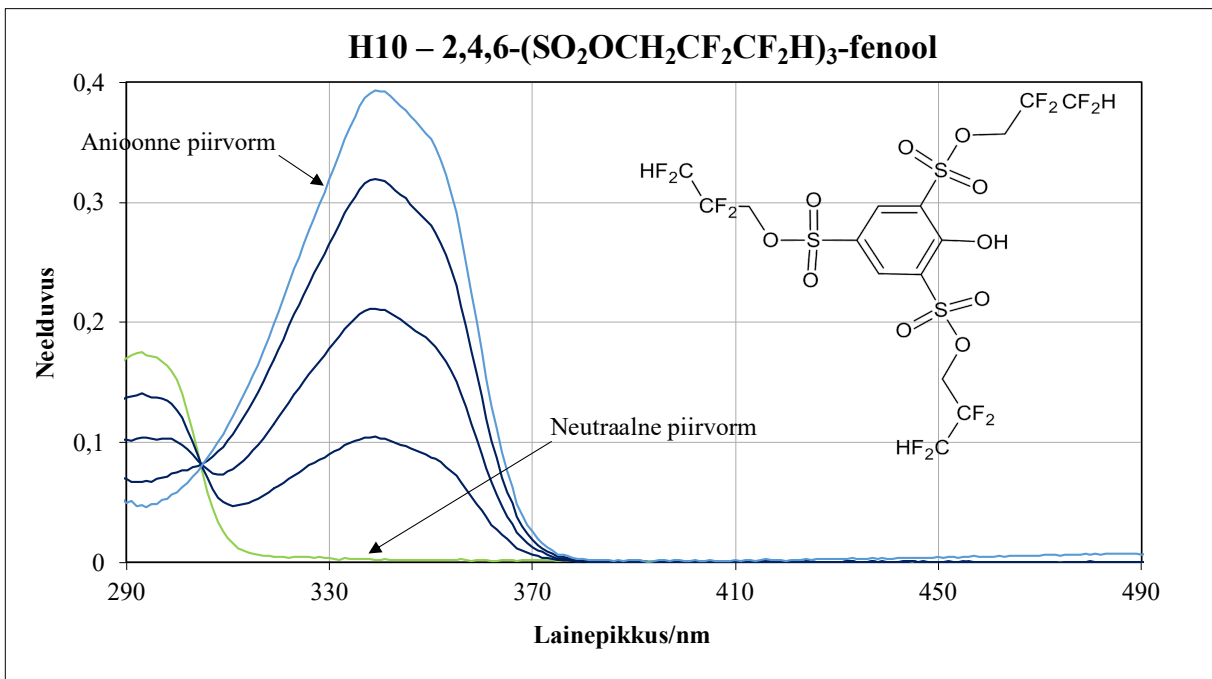
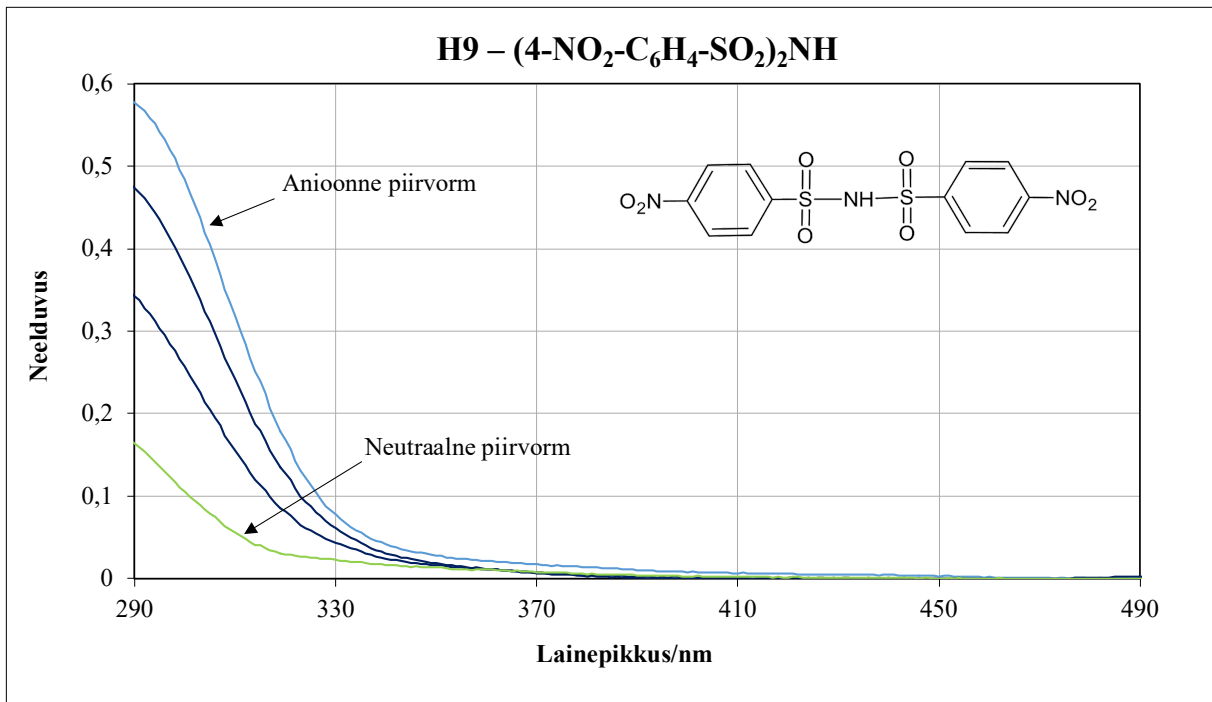
Lisa 3. Uuritud hapete spektrid.

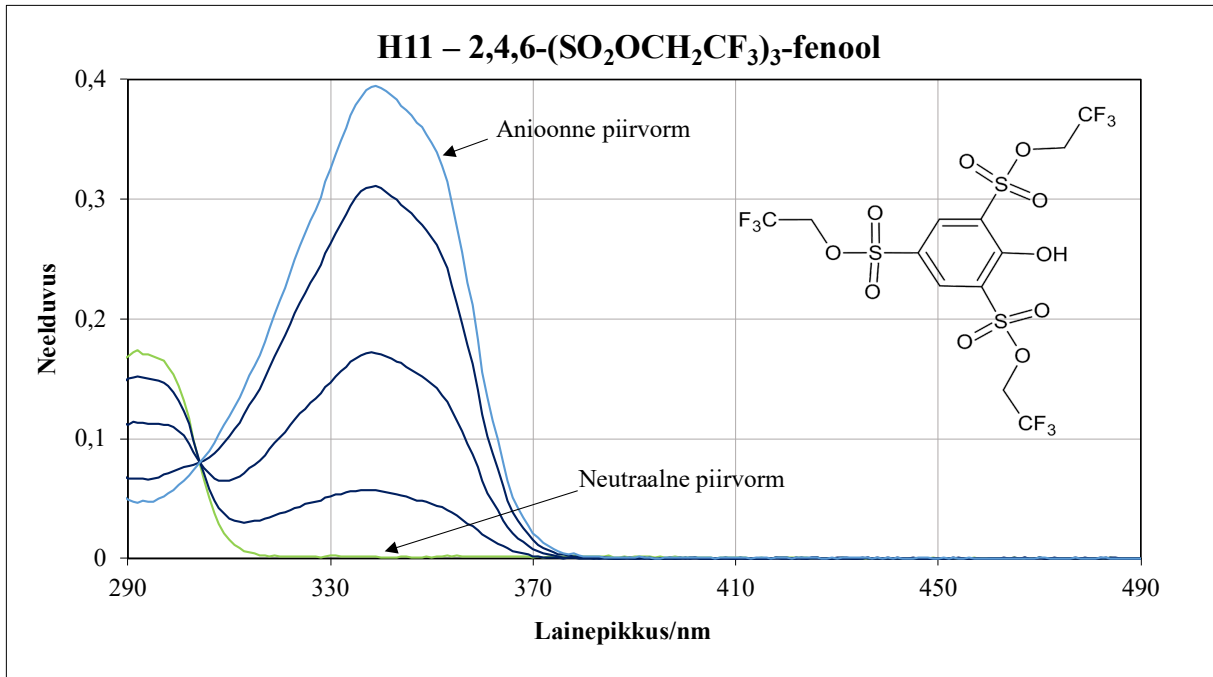




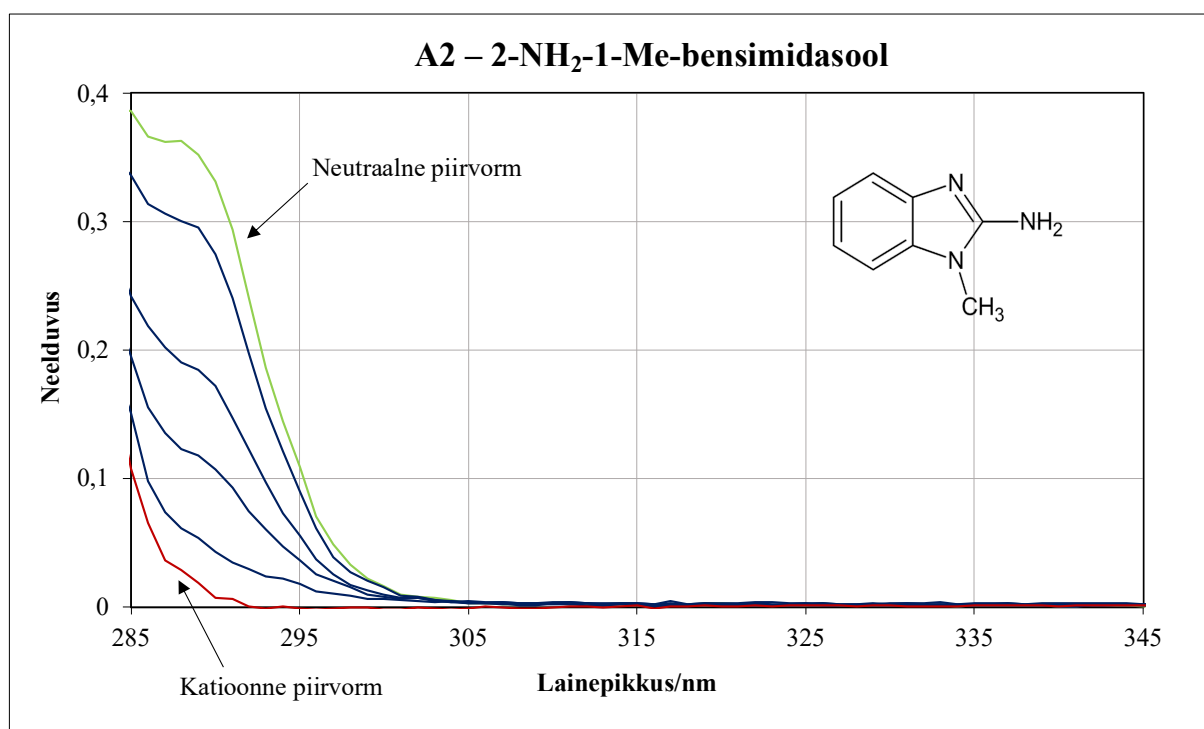
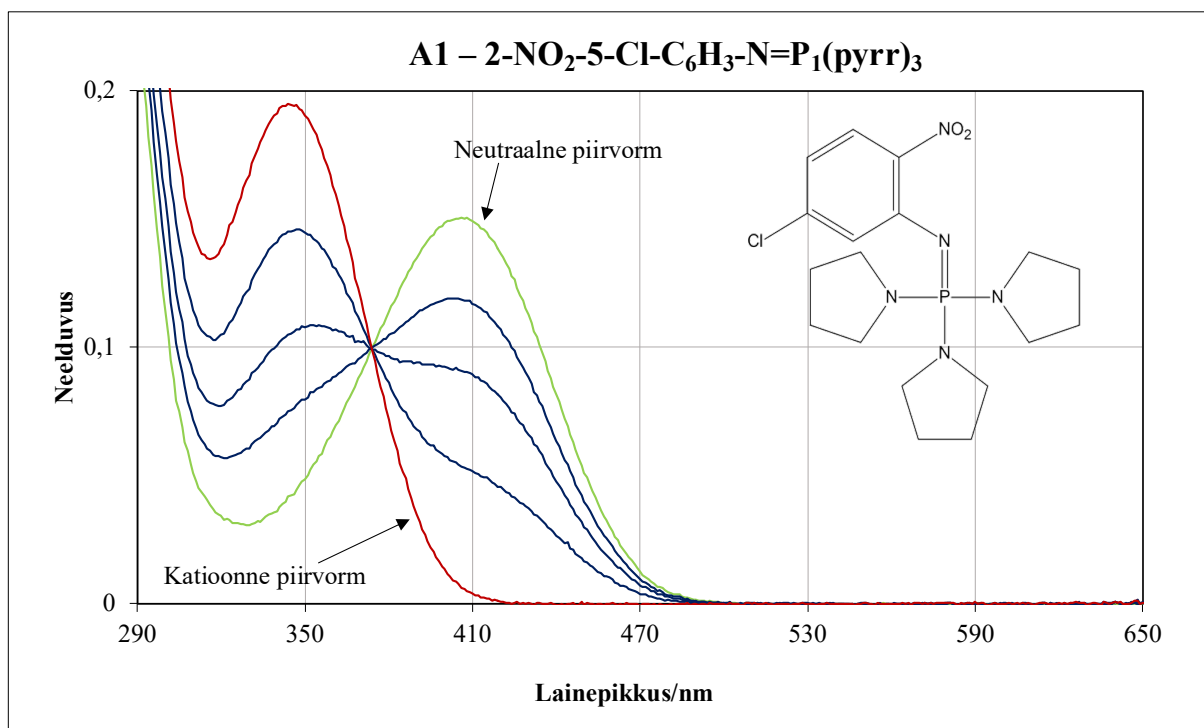


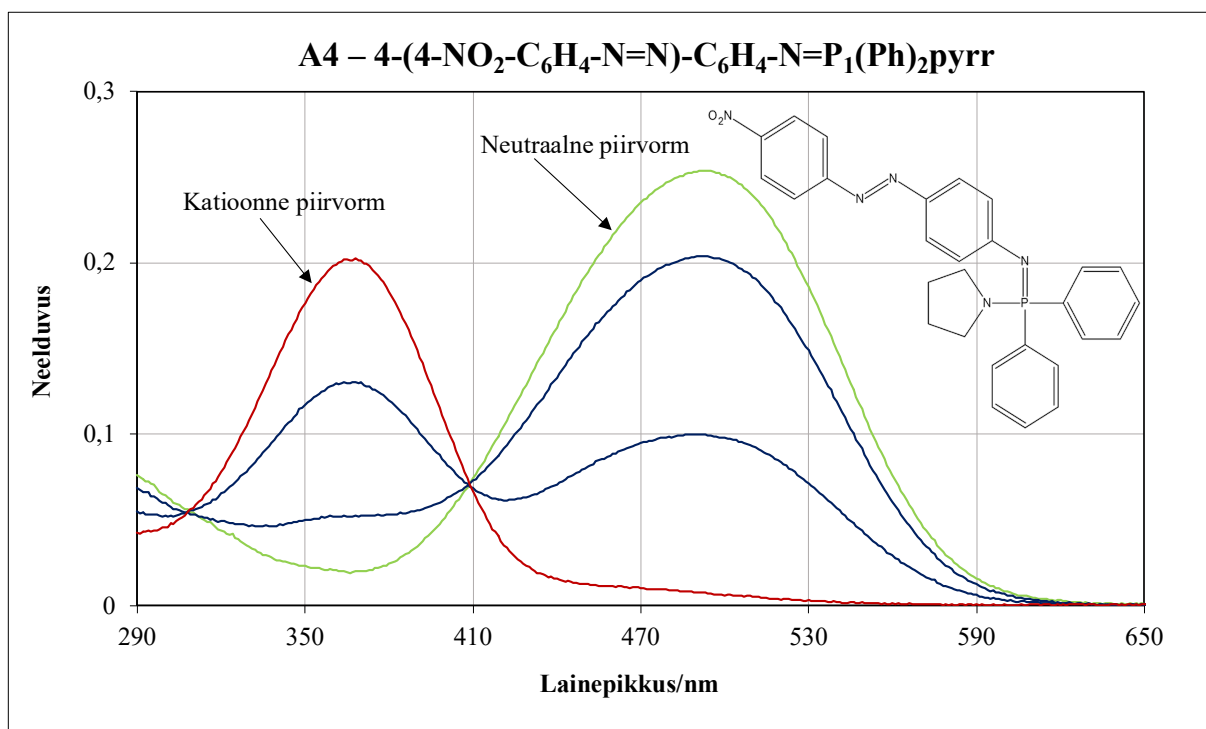
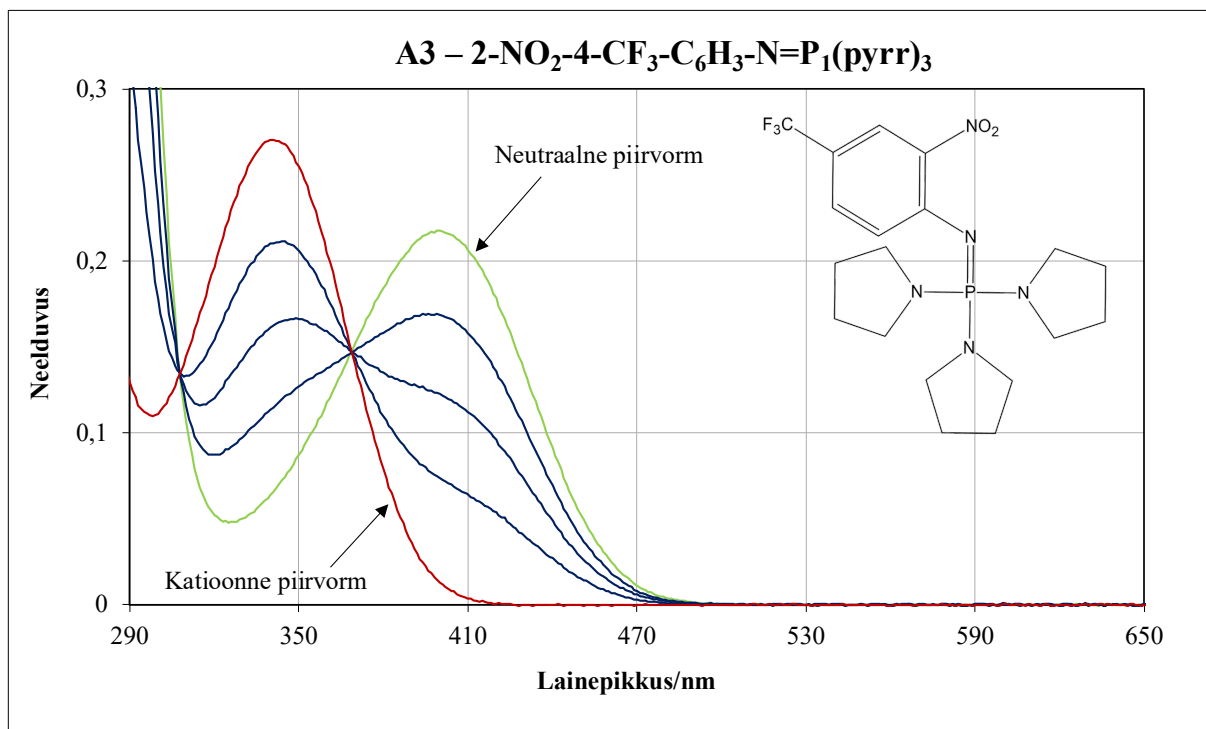


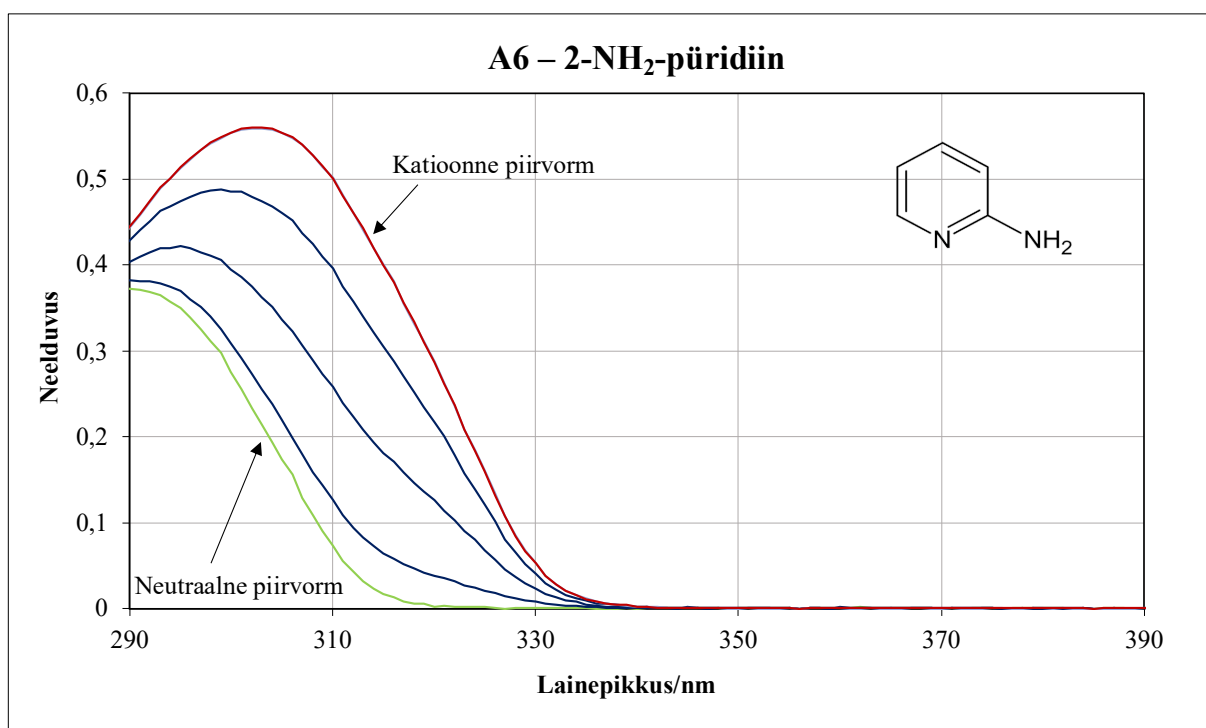
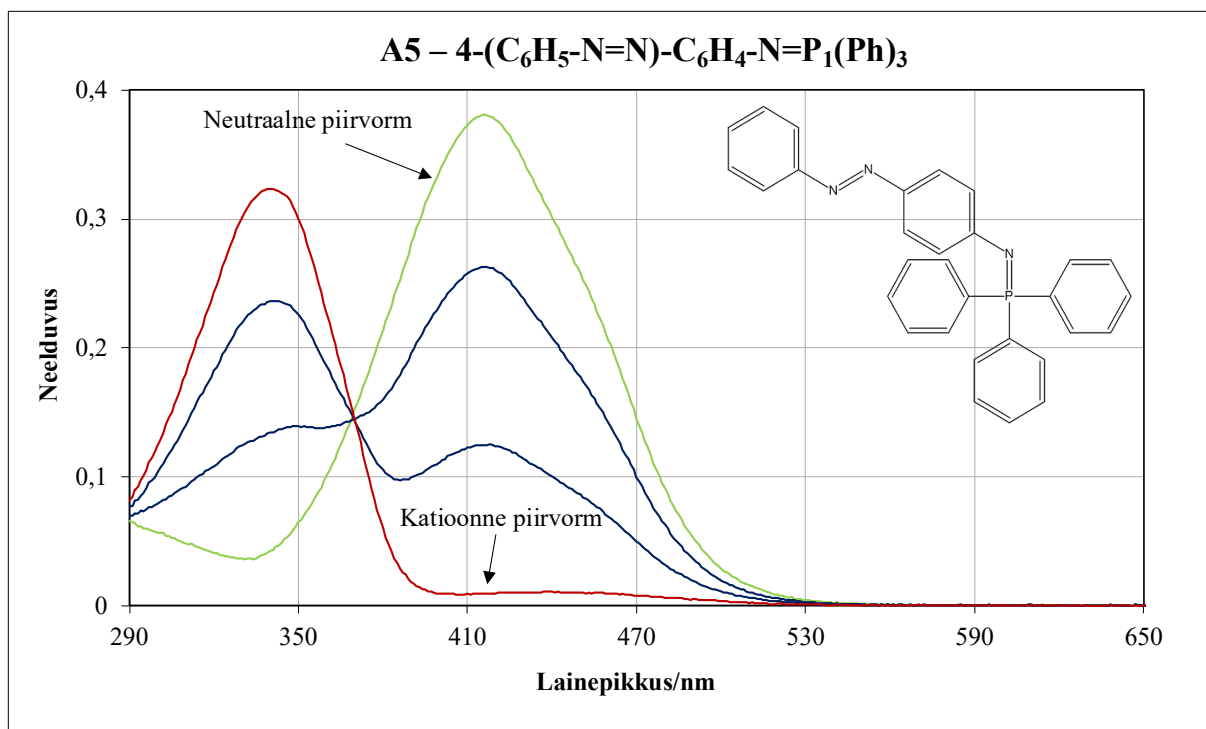


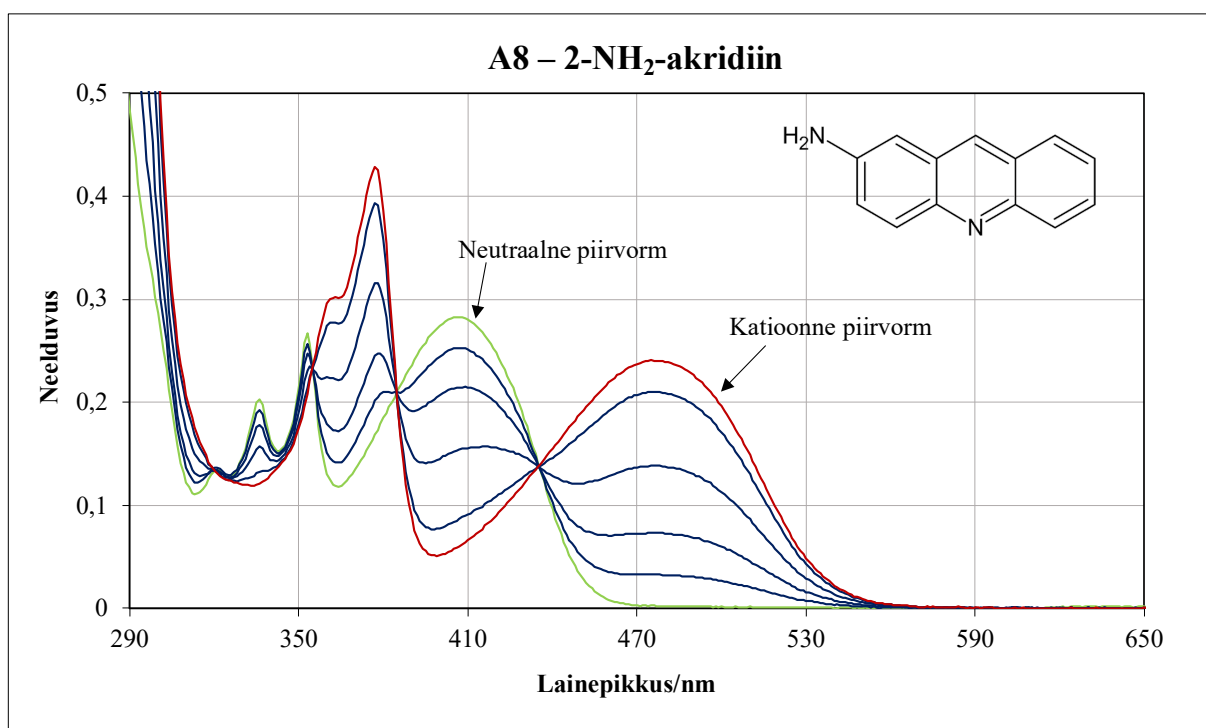
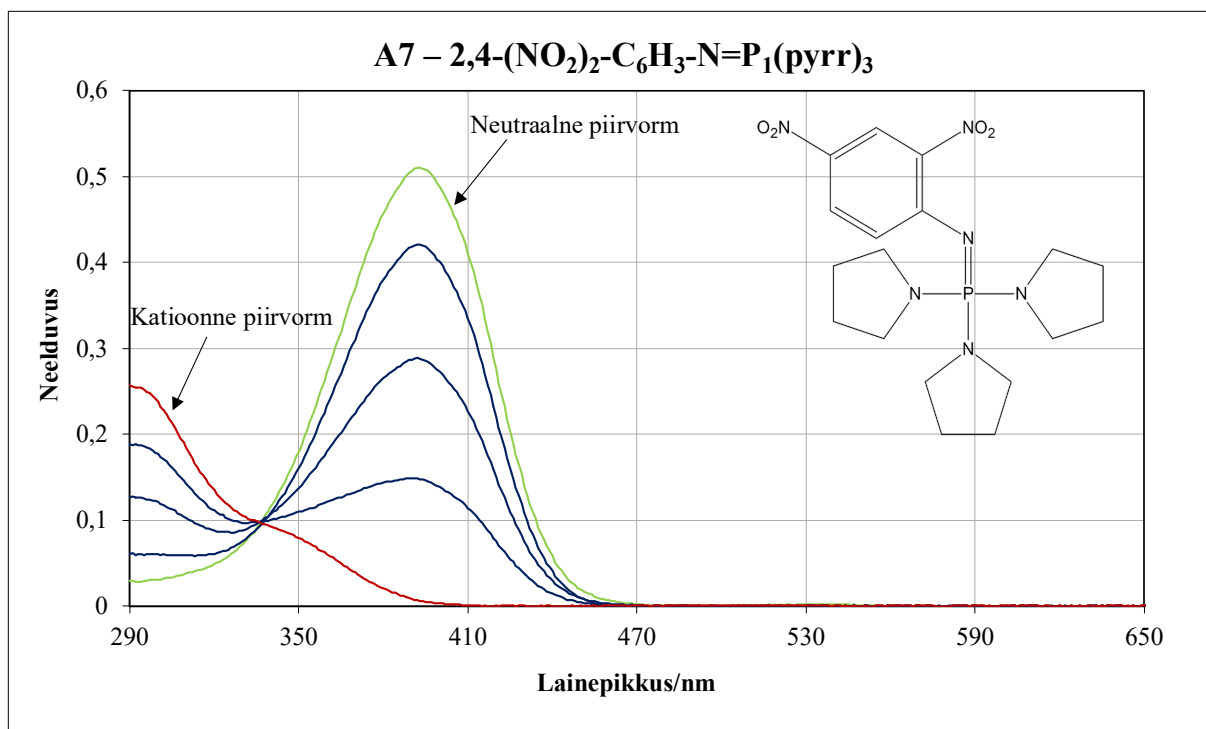


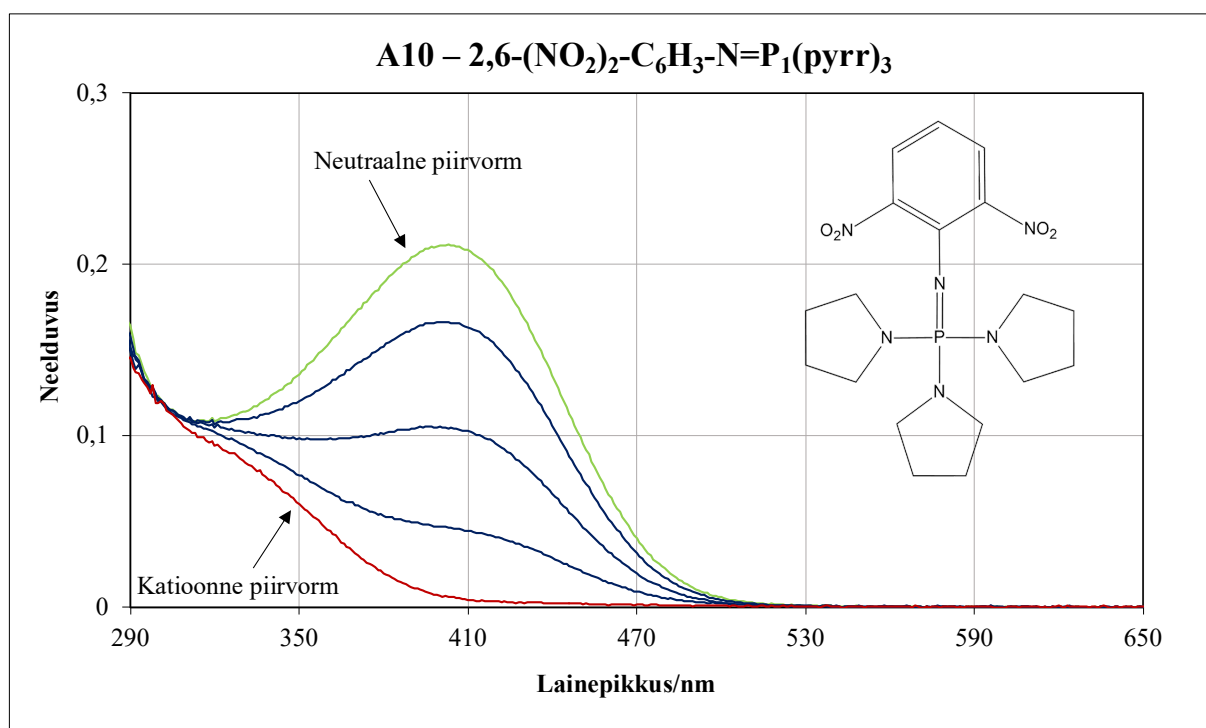
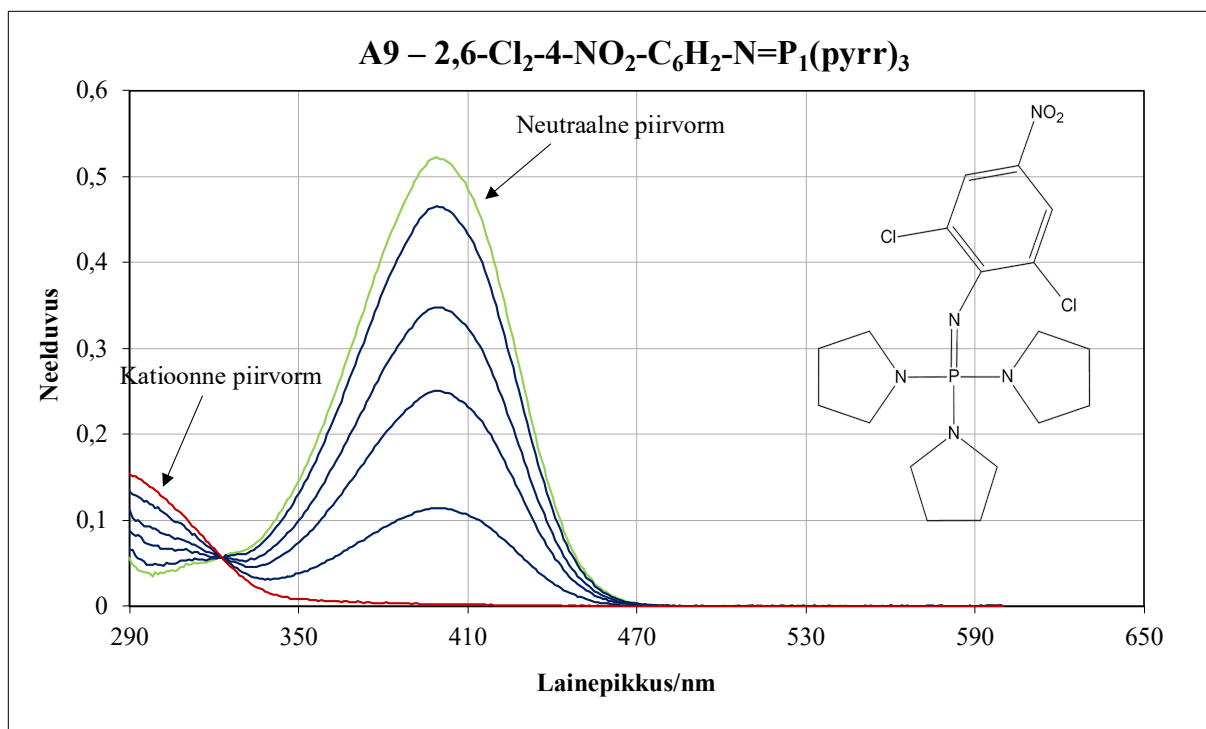
Lisa 4. Uuritud aluste spektrid.

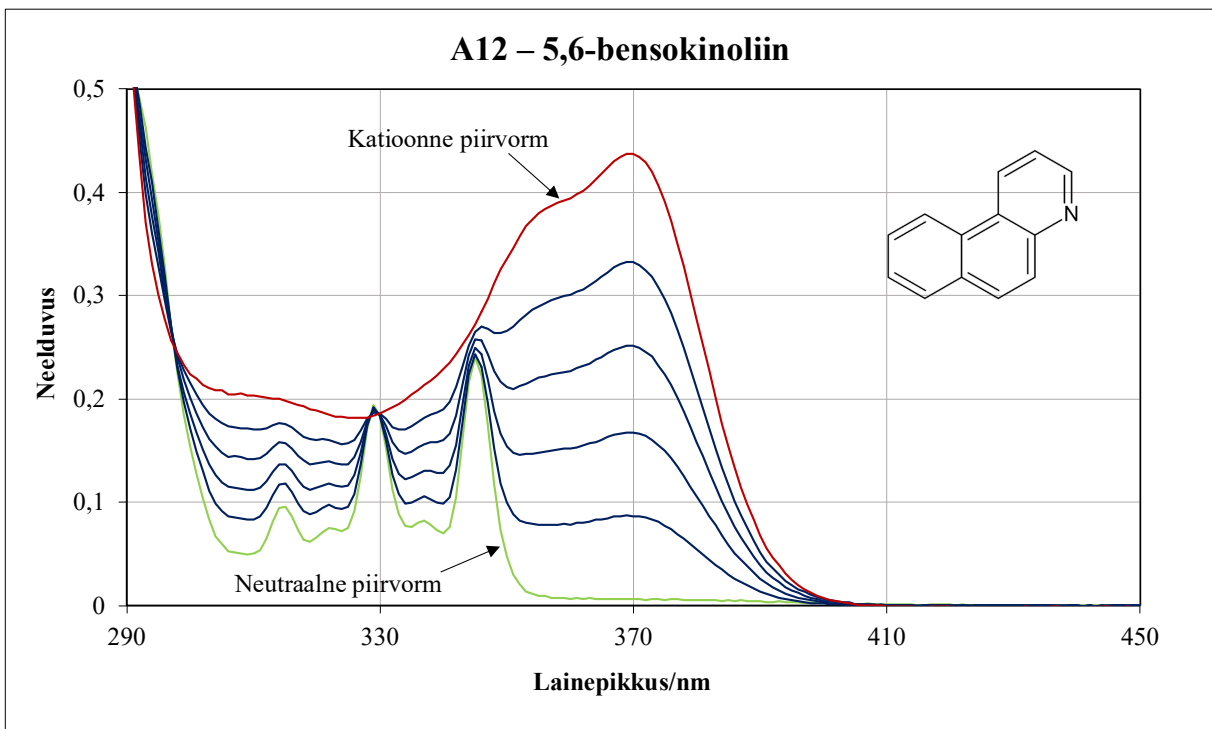
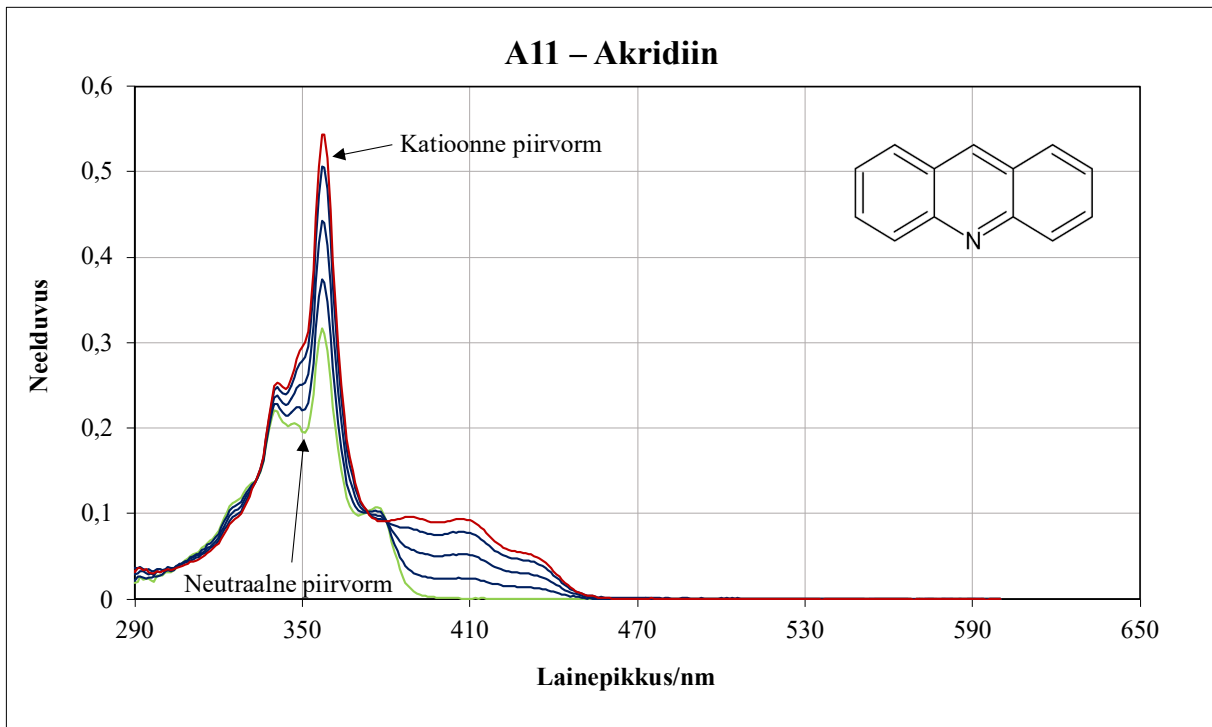


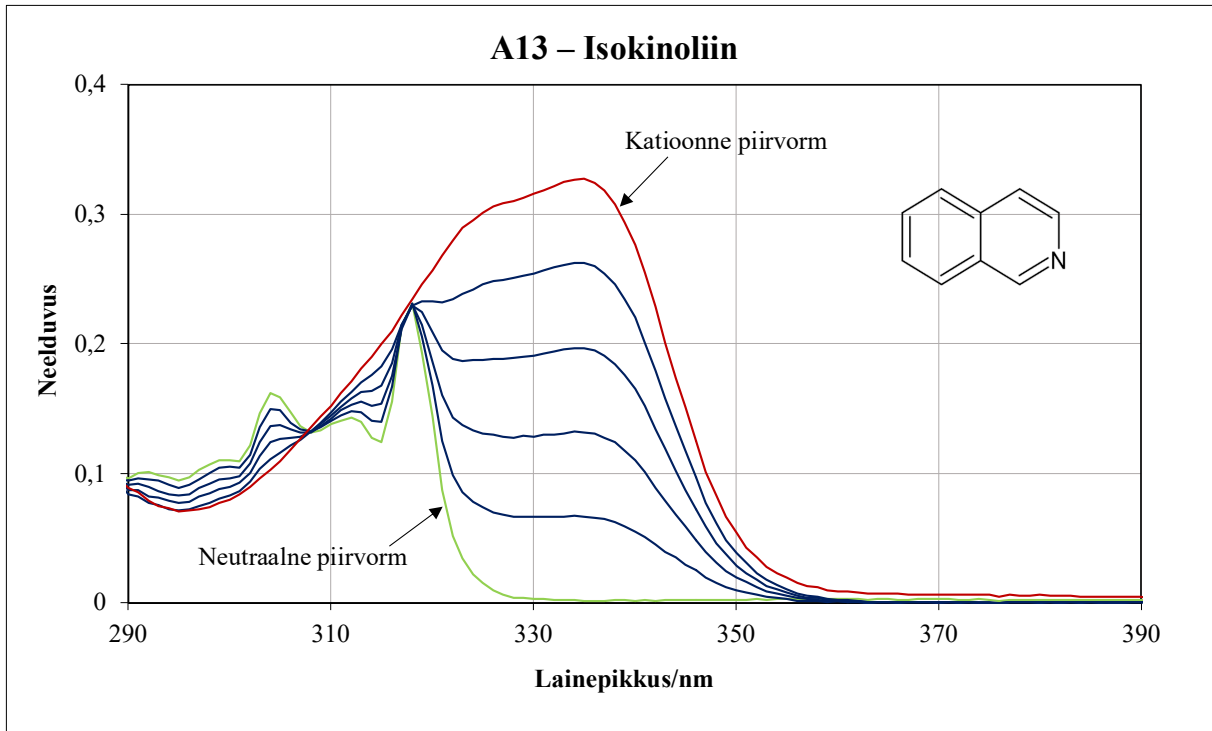












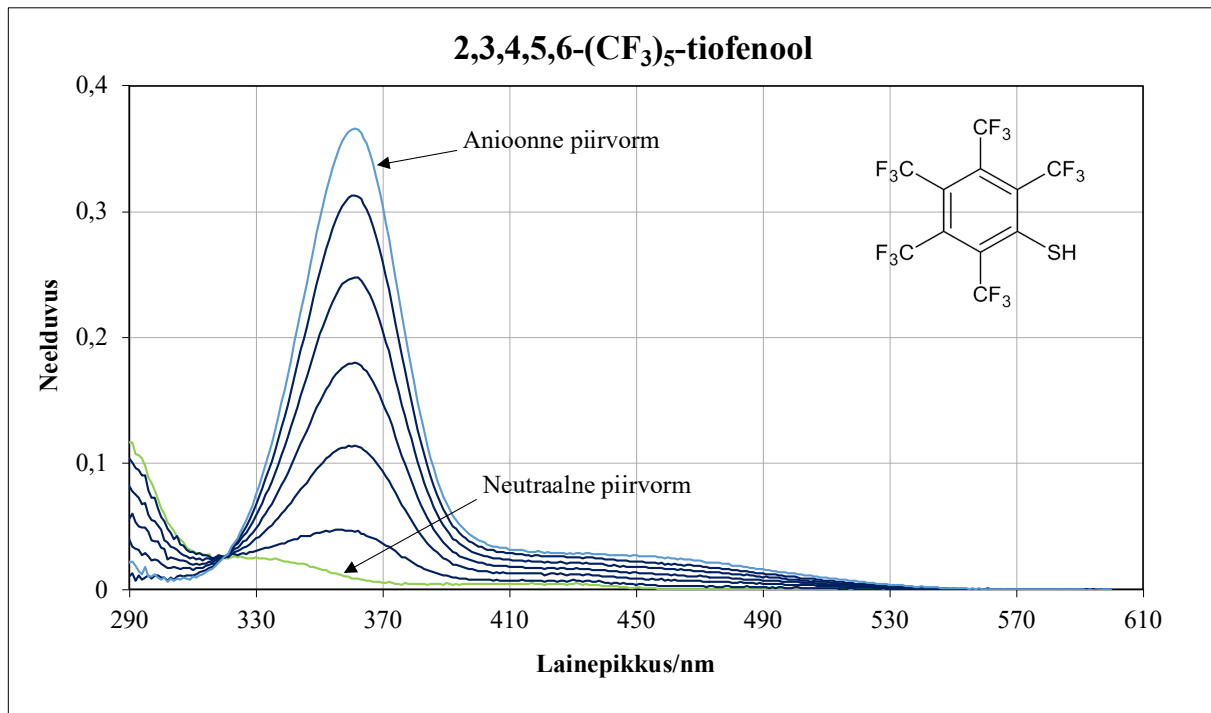
Lisa 5. Uuritud hapete nimetused ja CAS-numbrid.

Hape	Nimetus	CAS-number
H1	2-(4-nitrofenüül)propaandinitriil	7077-65-8
H2	2,4,6-trinitrofenool	88-89-1
H3	2-[2,3,4,6-tetrakis(trifluorometüül)fenüül]propaandinitriil	1018330-49-8
H4	2,3,4,5,6-pentakis(trifluorometüül)fenool	723294-91-5
H5	2-[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometüül)fenüül]propaandinitriil	55852-24-9
H6	4-metüül- <i>N</i> -[(4-nitrofenüül)sulfonüül]benseensulfoonamiid	100724-78-5
H7	2-(2,4-dinitrofenüül)propaandinitriil	218964-83-1
H8	2-[2,3,4,5,6-pentakis(trifluorometüül)fenüül]propaandinitriil	1018330-44-3
H9	4-nitro- <i>N</i> -[(4-nitrofenüül)sulfonüül]benseensulfoonamiid	4009-06-7
H10	1,3,5-tris(2,2,3,3-tetrafluoropropüül)-2-hüdroksü-1,3,5-benseentrisulfonaat	1263293-54-4
H11	1,3,5-tris(2,2,2trifluoroetüül)-2-hüdroksü-benseentrisulfonaat	1263293-53-3

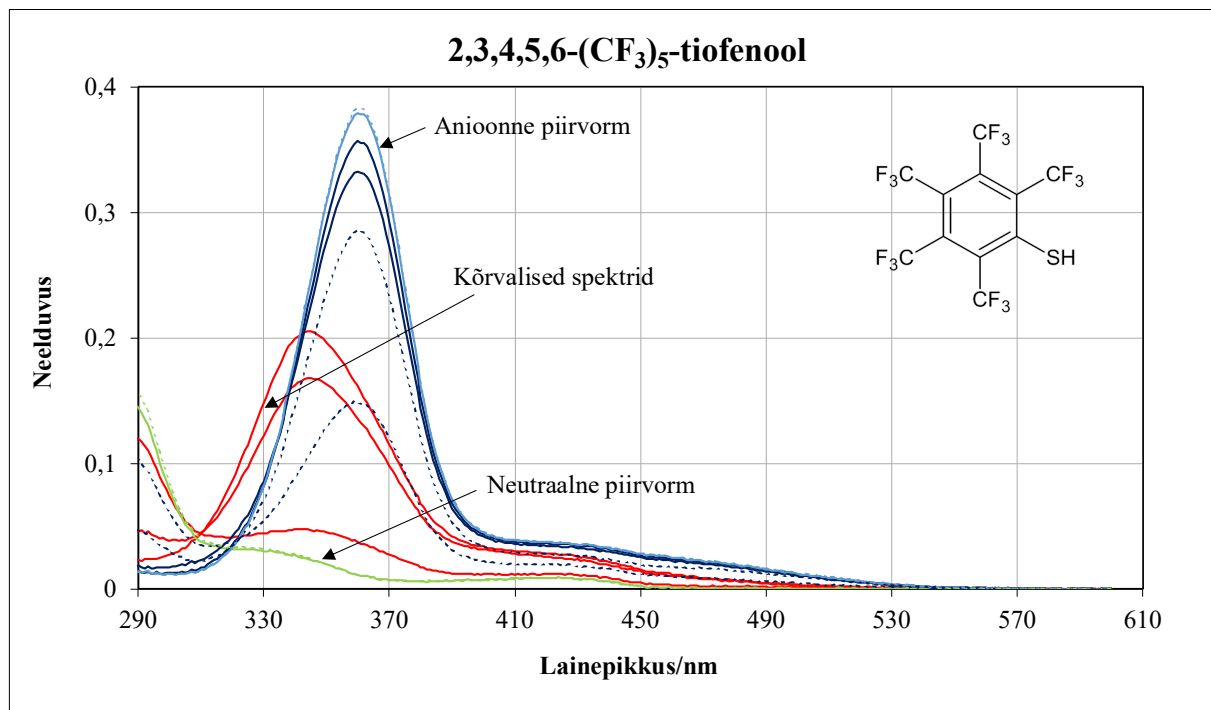
Lisa 6. Uuritud aluste nimetused ja CAS-numbrid.

Alus	Nimetus	CAS-number
A1	2-kloro-2-nitro-N-(tri-1-pürrolidinüülfosforanülideen)benseenamiin	417706-60-6
A2	2-amino-1-metüülbensimidasool	1622-57-7
A3	2-nitro-4-(trifluorometüül)-N-(tri-1-pürrolidinüülfosforanülideen)benseenamiin	417706-61-7
A4	N-(difenüül-1-pürrolidinüülfosforanülideen)-4-[2-(4-nitrofenüül)diasenüül]-benseenamiin	2097489-40-0
A5	4-(2-fenüüldiasenüül)-N-(trifenüülfosforanülideen)benseenamiin	33341-96-6
A6	2-aminopüridiin	504-29-0
A7	2,4-dinitro-N-(tri-1-pürrolidinüülfosforanülideen)benseenamiin	300363-72-8
A8	2-aminoakridiin	581-28-2
A9	2,6-dikloro-4-nitro-N-(tri-1-pürrolidinüülfosforanülideen)benseenamiin	417706-62-8
A10	2,6-dinitro-N-(tri-1-pürrolidinüülfosforanülideen)benseenamiin	417706-63-9
A11	Akridiin	260-94-6
A12	5,6-bensokinoliin	85-02-9
A13	Isokinoliin	119-65-3

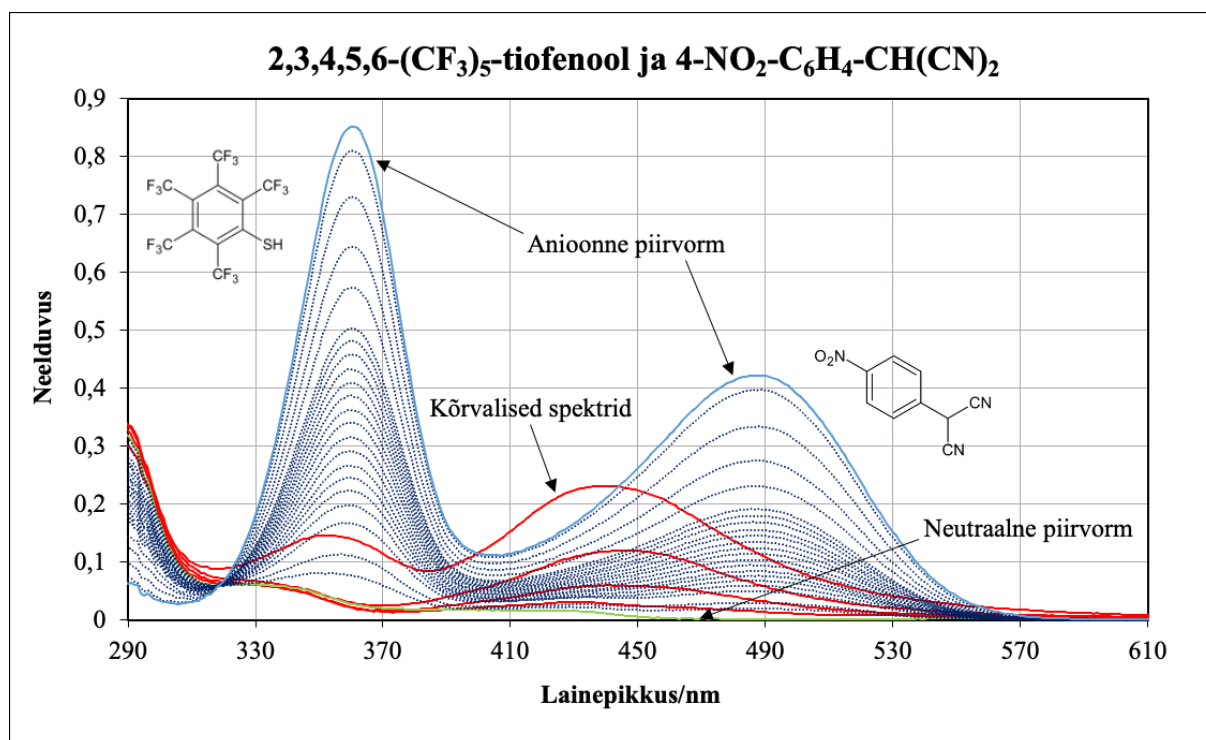
Lisa 7. 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-tiofenooli spektrid.



Joonis L1. 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-tiofenooli spektrid.



Joonis L2. Ebakorrektsed 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-tiofenooli spektrid.



Joonis L3. Ebakorrektsed 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-tiofenooli ja 4-NO₂-C₆H₄-CH(CN)₂ segu spektrid.

Joonisel L1 on toodud 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-tiofenooli spektrid, mis vastavad pöörduvale Brønstedi happe-aluse protsessile. Joonisel L2 on 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-tiofenooli spektrid pärit mõõteseeriast, kus tegemist ei ole pöörduva protsessiga, toimuvad samaaegselt ka mingid kõrvalised protsessid või esineb segus mingi lisand. Joonisel L2 punasega tähistatud spektrid olid selles mõõteseerias esimesed mõõdetud spektrid, rohelisega on toodud neutraalse piirvormi spektrid ja helesinisega anioonse piirvormi spektrid. Punktirjoonega on tagasitiitrimise spektrid. Jooniselt L2 on näha, et happe tiitrimisel neutraalsest anioonsesse piirvormi nihkus neeldumismaksimum umbes 340 nm juurest 360 nm juurde, pärast tagasitiitrimisel aga esialgset punastele spektritele vastavat neelduvust ei õnnestunud uuesti saavutada.

Sarnane probleem esines ka mõõteseerias, kus mõõdeti 2,3,4,5,6-(CF₃)₅-tiofenooli 4-NO₂-C₆H₄-CH(CN)₂ (hape **H1**) vastu. Selle segu spektrid on toodud Joonisel L3, kus taaskord on punasega tähistatud mõõteseerias esimesena mõõdetud spektrid, neutraalse piirvormi spekter on roheline ja anioonse piirvormi spekter on sinine. Tumesinise punktirjoonega on ülejäänud selles seerias mõõdetud vahepealsed spektrid. Ka selle segu tiitrimisel asusid mõõtmise alguses neeldumismaksimumid madalamal ebakorrektsel lainepikkusel, kuid seejärel uuesti aluselise titrandiga segu anioonsesse piirvormi tiitrimisel nihkusid neeldumismaksimumid õigetele

lainepikkustele. Selles mõõteseerias aga mõlema aine eraldi tiitrimisel selliseid probleeme ei esinenud, ühtlasi ei ole seda juhtunud ka happe **H1** mõõtmistel teiste ainete vastu.

INFOLEHT

Happelisuse ja aluselise skaalade koostamine 1,2-difluorobenseenis

Selles töös mõõdeti 11 happe ja 13 aluse suhtelised pK_a ja pK_{aH} väärtused 1,2-difluorobenseenis, kasutades UV-Vis spektromeetrilist meetodit ning loodi esmased happelisuse ja aluselise skaalad selles keskkonnas. Uuritud hapeteks olid 4 OH-hapet, 2 NH-hapet ja 5 CH-hapet. Uuritud alusteks oli 7 fosfaseeni ja 6 lämmastikheterotsükliit. Veenduti, et valitud UV-Vis spektromeetiline meetod on sobilik hapete ja aluste pK_a ja pK_{aH} väärtuste määramiseks 1,2-difluorobenseenis. Leiti, et hapete jaoks on 1,2-difluorobenseeni diferentseeriv võime parem kui atsetonitriilis ja sarnane 1,2-dikloroetaaniga. Aluste puhul leiti, et 1,2-difluorobenseeni diferentseeriv võime fosfaseenidele on parem kui atsetonitriilis, aga lämmastikheterotsükliitide jaoks sarnane atsetonitriiliga. Loodud happelisuse ja aluselise skaalad on võimalik kasutada lähtepunktina põhjalikumate happe-aluse tasakaalude uurimiste jaoks 1,2-difluorobenseenis.

Märksõnad: pK_a , pK_{aH} , 1,2-difluorobenseen, UV-Vis spektromeetria

CERCS: P300 Analüütiline keemia

Creating acidity and basicity scales in 1,2-difluorobenzene

In this work, the pK_a and pK_{aH} values on 11 acids and 13 bases were measured using a UV-Vis spectrometric method. Among the measured acids there were 4 OH-acids, 2 NH-acids and 5 CH-acids. Among the measured bases there were 7 phosphazenes and 6 nitrogen heterocycles. The chosen UV-Vis spectrometric method proved to be suitable for measuring pK_a and pK_{aH} values in 1,2-difluorobenzene. For acids, the differentiating ability of 1,2-difluorobenzene was found to be better than in acetonitrile, but approximately the same as in 1,2-dichloroethane. Among bases, the differentiating ability of 1,2-difluorobenzene was found to be better than in acetonitrile for phosphazenes, but close to acetonitrile for nitrogen heterocycles. The acidity and basicity scales created in this work can be used to study acid-base equilibria further in 1,2-difluorobenzene.

Keywords: pK_a , pK_{aH} , 1,2-difluorobenzene, UV-Vis spectrometry

CERCS: P300 Analytical chemistry

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Helerin Roomet

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

„Happelisuse ja aluselisuse skaalade koostamine 1,2-difluorobenseenis“, mille juhendajad on Märt Lõkov ja Ivo Leito,

1. 1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
2. 1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu alates 03.06.2024 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, 24.05.2022