

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Keemia instituut

Annette Miller

**Superaluste katalüütilise skaala koostamiseks sobiva
potentsiaalse mudelreaktsiooni uurimine**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Karl Kaupmees
teadur

Ivo Leito
õppetooli juhataja, professor

Tartu 2017

INFOLEHT

Superaluste katalüütilise skaala koostamiseks sobiva potentsiaalse mudelreaktsiooni uurimine

Käesolev töö on osa suuremast eesmärgist koostada kiiruskonstantide põhjal kvantitatiivne alusekatalüütiline skaala, mille abil saaks võrrelda eri aluste katalüütilisi aktiivsusi. Üks osa selle skaala loomisest on sobiva mudelreaktsiooni leidmine. Käesolevas töös uuriti krotonitriili ja eri asendajatega substraadi – indooli ja 5 nitroindooli – vahelise alusekatalüütilise reaktsiooni sobivust mudelreaktsiooniks. Töös kasutati kolme katalüsaatorit – $\text{PhP}_4(\text{pyrr})$, $\text{HN}=\text{P}_1(\text{imme})$ ja $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ – ning reaktsioone monitooriti UV-Vis spektromeetriaga.

Töö tulemusena hinnati, et uuritud reaktsioonil esineb tõsiseid puudujääke mudelreaktsiooni nõuete täitmisel ning reaktsioon on raskesti kasutatav alusekatalüütilise skaala mudelreaktsioonina. Lisaks toodi esile kolm edasist võimalikku reaktsiooni, mis võiksid vastata esitatud nõuetele.

Märksõnade loend: aluseline katalüüs, fosfaseen, UV-Vis spektromeetria, kineetika

Study of possible model reactions for development of quantitative scale of catalytic activity for strongly basic catalysts

This research is part of a larger purpose of developing a quantitative scale of catalytic activity based on kinetic constant measurements in order to characterise strongly basic catalysts. One part of creating such a scale is choosing a suitable model reaction. The aim of this study was to determine if the basic catalytic reaction between crotonitrile and a substrate – indole or 5-nitroindole – could be a suitable model reaction. The reaction was carried out using three catalysts – $\text{PhP}_4(\text{pyrr})$, $\text{HN}=\text{P}_1(\text{imme})$ and $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ – and monitored with UV-Vis spectrometry.

It was found that the reaction had serious grievances in fulfilling the set reaction requirements and was evaluated to be difficult for use as a model reaction for a quantitative scale of catalytic activity.

Key words: basic catalysis, phosphazene, UV-Vis spectrometry, kinetics

Sisukord

Kasutatud lühendid.....	3
1 Sissejuhatus	4
2 Katalüüs.....	5
2.1 Aluselisis.....	6
2.2 Brønstedi alusekatalüüs	6
2.3 Brønstedi lineaarsed vabaenergia sõltuvused	9
3 Katalüüsi uurimine	11
3.1 Järgu määramine kasutades üht reagenti väga suures liias.....	12
3.2 Reaktsiooni monitoorimine	13
4 Alusteliste katalüsaatorite aktiivsuste skaala ja mudelreaktsioon.....	16
4.1 Nõuded reaktsioonile.....	16
5 Eksperimentaalne osa	22
5.1 Kasutatud aparatuur	22
5.2 Kasutatud reagentid ja solvendid.....	23
5.3 Lahuste valmistamine ja reaktsiooni spektrofotomeetriline mõõtmine.....	23
5.4 Arvutusmeetodid	25
6 Tulemused ja arutelu	28
6.1 Tulemuste usaldusväärsuse hindamine.....	28
6.2 Tulemuste analüüs	30
6.3 Töö edasiarendamise võimalused.....	34
7 Kokkuvõte	36
Kasutatud kirjandus.....	37
Lisad.....	41

Kasutatud lühendid

THF	Tetrahüdrofuraan
MeCN	Atsetonitriil
OH ⁻	Hüdroksiidioon
imme	(1,3-dimetüülimidasolidiin-2-ülideen) amino rühm
pyrr	<i>N</i> -pürrolidino grupp
<i>i</i> Pr	isopropüül grupp
UV	Ultravioletne ala
Vis	Nähtav ala
AU	Neelduvuse ühik
λ	Lainepikkus
pK_a	Negatiivne logaritm happe dissotsiatsiooni tasakaalukonstandist
TMR	Tuumamagnetresonants spektromeetria
LFER	Lineaarse vaba energia sõltuvus
k	Kiiruskonstant
τ	Poolestusaeg

1 Sissejuhatus

Katalüüs on kasvava tähtsusega eelkõige orgaanilise, bioorgaanilise ja organometallilise keemia vallas ning selle uurimine annab teadmisi reaktsiooni kiiruse ja -mehhanismi kohta. Kuna need teadmised võimaldavad omakorda mõjutada reaktsiooni kiirust ja -saagist, siis on katalüüs tähtis tööstuskeemias ja ravimitööstuses nii kasumlikkuse, kui keskkonnasäästlikkuse seisukohast.

Brønsted'i happe-aluse katalüüs on üks levinumaid katalüüsi liike. [1] Selles valdkonnas on vajadus aina uuemate ja tugevamate omadustega katalüsaatorite järele praeguseks päädinud orgaaniliste superaluste nagu amidiinide, guanidiinide ja fosfaseenide välja arendamisega. Need ained pole silmapaistvad mitte ainult kõrge aluselisuse poolest aga ka teiste heade omaduste tõttu, nagu lihtne modifitseeritavus, võimalik taaskasutus ja madal või olematu toksilisus. [2]

Kuigi superalustest on saanud väga kasulikud reaktsioonide katalüsaatorid ja promootorid ei ole hetkel olemas üht universaalset viisi nende katalüütilise aktiivsuse võrdlemiseks. Katalüsaatoreid karakteriseeritakse reaktsiooniaegade ja -saagiste abil ning on võimalik võrrelda eri aluste sobivust konkreetse reaktsiooni jaoks. Tihti töötatakse välja sobiv katalüsaator määratud eesmärgiks, kuid sellistest uuringutest saadav informatsioon on enamasti kindla juhu põhine. Juhupõhised uuringud ei lisa aga üldisele arusaamale aluste katalüütilisest aktiivsusest palju juurde ning kindlasti ei saa nende teadmiste põhjal anda kvantitatiivseid hinnanguid.

Täpsemaks karakteriseerimiseks tuleks kasutada reaktsioonide kineetikat iseloomustavat füüsikalise-keemilist parameetrit nagu kiiruskonstant. Usaldusväärset määratud kiiruskonstantide põhjal oleks võimalik koostada katalüütiline skaala, mille abil võrrelda erinevaid aluseid. Taolise skaala koostamise üheks eelduseks on sobiv mudelreaktsioon, mille substraat oleks asendajate kaudu modifitseeritav. Sellisel juhul saaks reaktsiooni läbi viia eri aluselisusega katalüsaatoritega ning arvutatud kiiruskonstandid annaksid omavahel võrreldavat kvantitatiivset informatsiooni aluse katalüütilise aktiivsuse kohta.

Esmane samm suurema eesmärgi, skaala loomise suunas oleks sobiva mudelreaktsiooni leidmine. Käesolevas töös sooritati esmased uurivad eksperimendid mõõtes mõnede reaktsioonide kiiruskonstante. Töö eesmärgiks oli selgitada välja potentsiaalsete reaktsioonide sobivust mudelreaktsiooniks.

2 Katalüüs

Keemilise reaktsiooni kiirenemist süsteemi viidud aine või keha – katalüsaatori – toimet nimetatakse katalüüsiks. Katalüsaator võtab reaktsioonist osa, kuid tema hulk taastub reaktsiooni lõpuks. [3] Katalüsaatori eesmärk on võimaldada alternatiivset, madalama aktivatsioonienergiaga reaktsiooniteed või langetada kiirust limiteerivate etappide aktivatsioonienergiat. Mõlemal juhul langetatakse energiabarjääri, mis võimaldab reaktsioonil kulgeda kiiremini. [1]

Katalüsaatori faasi järgi saab katalüüsi jagada heterogeenseks ja homogeenseks. Heterogeense katalüüsi puhul moodustab katalüsaator eraldi faasi ja katalüüsiprotsess toimub katalüsaatori pinnal. Homogeense katalüüsi puhul on reageerivad ained ja katalüsaator samas faasis, milleks on enamasti vedelik. [3]

Tööstuses leiab heterogeenne katalüüs rohkem kasutust, kui homogeenne, sest reaktsiooni lõpul on homogeense katalüsaatori produktidest eraldamine sageli keeruline ja kulukas. [4] Suur tootmismasside erinevus tuleneb aga ka sellest, et heterogeenset katalüüsi rakendatakse valmistades mitmeid baaskemikaale – ained, mille suuremahuline tootmine varustab ülejäänud kemikaalide (ja toodete) valmistamise tööstust. [5] Haberi protsess ammoniaagi NH_3 tootmiseks, vesiniku H_2 tootmine ja väävelhappe H_2SO_4 tootmiseks vajaliku vääveltrioksiidi SO_3 valmistamine on kõik heterogeense katalüüsi protsessid.

Teisalt uuritakse aina enam võimalusi kasutada homogeenseid katalüsaatoreid. Homogeensed katalüsaatorid võimaldavad teatud juhtudel suuremat kontrolli katalüütilise reaktsiooni saaduste üle ja kõrgemat efektiivsust. Heterogeensete katalüsaatorite pinna aktiivtsentrid, kus toimub reaktsioon on tihti erinevad tulenevalt pinna ebahomogeensusest. Selle tõttu võib ka saadav produkt olla varieeruva struktuuri ja omadustega. Näiteks polümeeride tootmisel on tähtis võimalikult hea kontroll molekulide stereokeemia ja molekulmasside jaotuse üle. Homogeensete metallotseenkatalüsaatorite rakendamine polüetüleeni tootmisel võimaldab kuni saja kordset aktiivsuse tõusu võrreldes heterogeensete katalüsaatoritega ning on saavutatud ka täpsem kontroll saaduste üle. [6]

Teisalt on katalüsaatorite kasutuse juures oluline reagentide mõju keskkonnale. Suurem efektiivsus võimaldab kasutada väiksemaid katalüsaatori koguseid, mis nõuab vähem jäätmetöötlust. Hilisema utiliseerimise või taaskasutuse puhul mängib jäätmete koguse kõrval rolli ka reagentide koostis. Orgaaniliste superaluste eeliseks on, et erinevalt tavalistest laias

kasutuses olevatest metallilistest või organometallilistest katalüsaatoritest ei ole nende struktuuris metalle. [2]

2.1 Aluselisis

Orgaanilised superalused on väga tugevad Brønsted'i alused. Brønsted-Lowry happe-aluse teooria järgi on alus prootoni aktseptor ning alus on seda tugevam, mida suurem on tema afiinsus prootonite vastu. [7] Aluse prootonafiinsust saab kvantitatiivselt kirjeldada pK_a abil, mis iseloomustab aluse ja selle konjugeeritud happe dissotsiatsioonitasakaalu lahuses.



kus A on alus ja HA^+ on selle aluse konjugeeritud hape, S on solvendi molekul ja SH^+ on solvendi konjugeeritud hape ehk lüoniumioon. Protsessi tasakaalu iseloomustab tasakaalukonstant K_a .

$$K_a = \frac{a(SH^+) \cdot a(A)}{a(HA^+)} \quad (2)$$

Mida tugevamalt alus liidab prootonit ehk mida rohkem on protsessi (1) tasakaal nihutatud vasakule, seda aluselisem on A ja seda suurem on K_a väärtus võrrandis (2). Kui aga tasakaal on nihutatud paremale, siis seda vähem aluseline ja tugevamalt happeline on aine. Kuna K_a väärtused erinevad tihti mitmeid suurusjärke, siis kasutatakse enamasti hoopis pK_a väärtuseid. pK_a on K_a negatiivne logaritm:

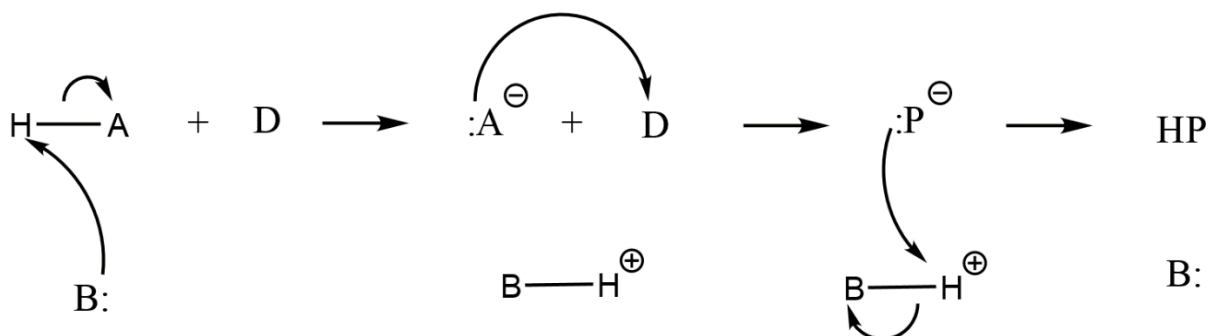
$$pK_a = -\log \frac{a(SH^+) \cdot a(A)}{a(HA^+)} \quad (3)$$

Mida tugevam on alus, seda kõrgem on selle pK_a väärtus. Orgaaniliste superaluste pK_a väärtused tetrahüdrofuraanis (THF) on praeguseks hetkeks usaldusväärselt mõõdetud vahemikus 23-35 pK_a ühikut [8]. Need on kõrged võrreldes näiteks trietüülamiiniga, mille pK_a samas keskkonnas on 14,1 pK_a ühikut [9] või nõrga orgaanilise aluse aniliiniga, mille pK_a THF keskkonnas on vaid 7 pK_a ühikut [9].

2.2 Brønsted'i alusekatalüüs

Homogeense katalüüsi levinuim liik on Brønsted'i happe-aluse katalüüs. [1] Katalüsaatorina kasutatava aluse roll Brønsted'i aluselisel katalüüsil on reaktsiooni kiirendamine substraadi

deprotoneerimise kaudu. Kõrge prootonafiinsuse tõttu leiavad orgaanilised superalused kasutust efektiivsete katalüsaatoritena Brønstedti alusekatalüüsis. [10]



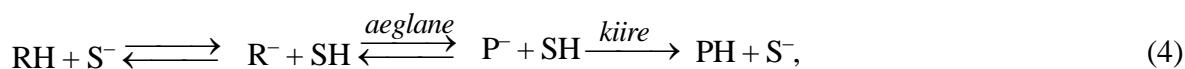
Joonis 1. Aluselise katalüüsi üldine mehhanism.
B – aluseline katalüsaator; *C, D* - reagendid; *P* - produkt.

Reaktsiooni kiirust on võimalik mõjutada ka teiste ainetega nagu inhibiitorid ja initsiaatorid. Inhibiitor on aine, mis aeglustab reaktsiooni või isegi peatab selle. Initsiaator on aine, mille roll on eeskätt reaktsiooni esialgne käivitamine. Katalüsaatori ja initsiaatori reaktsiooni kiirendav efekt on esmapilgul sarnane, kuigi nende toimemehhanismid on erinevad. Erinevalt katalüsaatorist ei pruugi initsiaatori hulk ja omadused reaktsiooni lõpuks taastuda. Näiteks levinud initsiaatori BuLi käivitatud reaktsioonides muundub alus deprotoneerimise jooksul alkaaniks ning seda ei viida algsele kujule tagasi. [11]

Katalüsaatori ja initsiaatori eristamine on tähtis kineetiliste parameetrite nagu kiiruskonstantide *k* mõõtmisel, kuna nende arvutamise viis sõltub mehhanismist. Mehhanismi põhjal saab katalüüsi jaotada spetsiifiliseks ja üldiseks katalüüsiks.

2.2.1 Spetsiifiline alusekatalüüs

Spetsiifilise alusekatalüüsi korral on vahetult katalüüsivaks aluseks solvendi konjugeeritud alus ehk lüaatioon. Spetsiifilise aluselise katalüüsi korral ei osale katalüsaatorina lisatud alus kiirust limiteerivas etapis vaid mõnes varasemas. Seetõttu ei määra reaktsiooni kiirust aluseliste ainete kontsentratsioon lahuses, vaid ainult lahuse pH ning spetsiifilise aluse konjugeeritud happe *pK_a*. [1] Spetsiifilise aluselise katalüüsi näiteks on reaktsioon karbamiikhappe ja äädikhappe anhüdriidi vahel. [12] Üldkujul näeb reaktsioonikäik välja nii:



kus *S⁻* on lüaatioon, *RH* on substraat ja *PH* on produkt.

Kuna spetsiifilise aluselise katalüüsi korral on katalüüsivaks aluseks lüaatioon, siis mõjutab selle hulk lahuses reaktsiooni kiirust. Lüaatioonid, nagu OH^- vees, tekivad autoprotolüüsil ning nende hulk eri solventides varieerub. Autoprotolüüsi korral püstitub tasakaal:



kus SH on solvendi osake, SH_2^+ lüooniumioon ja S^- lüaatioon. Selle protsessi ulatust iseloomustab kvantitatiivselt tasakaalukonstant K_{auto} .

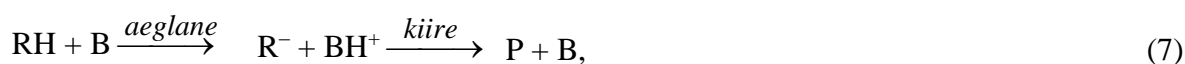
$$K_{\text{auto}} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-] \quad (6)$$

Mida suurem on solvendi autoprotolüüsi ulatus, seda suurem on K_{auto} väärtus. Tihti väljendatakse autoprotolüüsi ulatust negatiivse logaritmina ($-\log K_{\text{auto}}$) ehk $\text{p}K_{\text{auto}}$ läbi. Mida väiksem on $\text{p}K_{\text{auto}}$ väärtus, seda suurem on autoprotolüüsi ulatus. Vesi on polaarne protoonene solvent ning autoprotolüüs olulisel määral, selle $\text{p}K_{\text{auto}}$ väärtus on 14,00 ühikut [13]. MeCN autoprotolüüsi määr on oluliselt väiksem kui veel, mida tõendab oluliselt suurem K_{auto} väärtus ≥ 33.3 ühikut [13]. THF on vähepolaarne aprotoonene aine, milles autoprotolüüsi praktiliselt ei toimu. K_{auto} väärtust THF jaoks ei ole usaldusväärselt mõõdetud, sest lüaatiooni hulk lahuses on praktiliselt olematu.

Kuna lüaatioonide hulk mõjutab reaktsiooni kiirust, siis saab solvendi valikuga suunata katalüüsi mehhanismi. Lüaatioonide väga väikese hulga korral, nagu THF-is, muutub eelistatud mehhanismiks üldine aluseline katalüüs.

2.2.2 Üldine alusekatalüüs

Üldise alusekatalüüsi puhul osaleb katalüsaatorina lisatud alus vahetult kiirust limiteerivas staadiumis ning seepärast mõjutab katalüsaatoriks oleva aluse kontsentratsioon ja aluselisuus reaktsiooni kiirust. Reaktsiooni üldskeem on:



kus RH on substraat, B on katalüsaatoriks olev alus ning P on produkt. Reaktsiooni kineetiline võrrand on esitatav kujul

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{B}][\text{RH}]. \quad (8)$$

Aeglase staadiumi tasakaalulist reaktsiooni saab väljendada aluse dissotsiatsioonivõrrandi kaudu:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{H}^+]} \quad (9)$$

Aluse B kontsentratsiooni saab avaldada võrrandist (9) ning asendada võrrandisse (8). Võrrandisse jääb sisse liige [BH], seega sõltub reaktsiooni kiirus aluse B hulgast lahuses:

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k[\text{RH}][\text{BH}^+]}{K_b[\text{H}^+]} \quad (10)$$

Aluse B kontsentratsiooni hoitakse reaktsiooni kestel üldiselt konstantsena. Kõik suurused, mis on konstantsed viiakse kokku ühe liikme alla k_{obs} :

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_{obs}[\text{RH}] \quad (11)$$

k_{obs} on konstant nii kaua, kui aluse kontsentratsioon lahuses on konstantne. Pärast ühise nimetaja alla viimist on reaktsioon näivalt esimest järku (pseudo-esimest järku). [1]

Kuna üldise aluselise katalüüsi korral on katalüsaatoriks vahetult alus B, siis on oluliselt suurem roll ka selle aluse tugevusel ehk tema võimel deprotoneerida reagente. Selleks, et toimuks ainult üldine (ja mitte spetsiifiline) katalüüs viiakse selliseid reaktsioone läbi aprotoonsetes madala polaarsusega solventides (näiteks THF), kus lüaatioone praktiliselt ei eksisteeri. [1]

2.3 Brønstedi lineaarsed vabaenergia sõltuvused

Vabaenergia sõltuvusteks nimetatakse mitmeid võrrandeid, mis seostavad reaktsiooni vabaenergiat mingi muu muutujaga. Brønstedi lineaarne vabaenergia sõltuvus (Brønstedi LFER) on seos happe või aluse tugevuse K_a ja katalüütilise aktiivsuse vahel üldises aluse- või happekatalüütilises reaktsioonis. [14]

Aluse kohta võib selle suhte esitada kujul

$$k = CK_a^\beta. \quad (12)$$

Seda võrrandit logaritmidest saadakse lineaarne sõltuvus

$$\log k = -\beta \log K_a + \log C, \quad (13)$$

kus k on kiiruskonstant, K_a on aluse konjugeeritud happe dissotsiatsioonikonstant, $-\beta$ on sirge tõus ja $\log C$ on vabaliige. Kasutades avaldist (14) saab võrrandisse tuua sisse pK_a .

$$pK_a = -\log K_a \quad (14)$$

$$\log k = \beta pK_a + \log C \quad (15)$$

Kuigi vabaenergia liiget ei ole võrrandis on tegu siiski vabaenergia sõltuvusega. Vabaenergia liikme ΔG_a saab tuua võrrandisse kasutades esimese võrrandi (12) naturaalloogaritmitud kuju (16) ning tasakaalukonstandi ja vabaenergia seost (17)

$$\ln k = \beta \ln K_a + \ln C \quad (16)$$

$$\Delta G_a = -RT \ln K_a \quad (17)$$

$$\ln k = -\frac{\beta \Delta G_a}{RT} + \ln C' , \quad (18)$$

kus ΔG_a on vabaenergia muut, R ideaalgaasi konstant, T on temperatuur kelvinites ja K_a on dissotsiatsioonikonstant. [15]

Võrrandist (15) on näha, et $\log k$ ja pK_a on omavahel lineaarses sõltuvuses. Võib öelda, et mida tugevam on alus (suurem pK_a väärtus), seda kiirem on reaktsioon (suurem $\log k$ väärtus). Kahte aluselist katalüsaatorit võrreldes võiks Brønsted'i LFER põhjal väita, et suurem katalüütiline aktiivsus on sellel alusel, millel on suurem pK_a . Leitud korrelatsioonid $\log k$ ja pK_a vahel on lineaarsed juhtudel, kui tegemist on lähedaste ainete perekonnaga. Enamasti aga ei ole saadud sõltuvused lineaarsed ning esineb mitmeid variatsioone sõltuvalt katalüsaatorist ja substraadist (prootonülekanne kineetikast). [16] Peamine põhjus, miks Brønsted'i LFER pole universaalne, on see, et katalüütilist aktiivsust mõjutavad peale aluseliseuse ka teised faktorid nagu näiteks steerilised efektid ja solvent. Selle tõttu ei ole aluseliste katalüsaatorite võrdlemine niisama lihtne, kui pK_a väärtuste võrdlemine.

LFER sõltuvustega on seotud ka asendaja mõju uurimine, sest asendaja muutmise ja erinevate omaduste vahel on leitud mitmeid LFER sõltuvusi. Asendajaks nimetatakse mingit gruppi või üksikut elementi, mis on asendanud uuritavas struktuuris ühe või mitu vesinikuaatomit. Reagendi või solvendi asendaja muutmine mõjutab väga mitmeid keemilisi omadusi - ühendi reaktsioonitsentri steerilist koormatust, lahustuvust, lahkuva rühma headust, nukleofiilsust, happelisust või aluselisust, kiiruskonstanti ja teisi omadusi. Asendaja mõju uuritakse, et mõista, kuidas reaktsiooni vaba- ja aktivatsioonenergia sõltuvad keemilisest struktuurist. Kineetilises analüüsis saab asendaja kaudu struktuuri muutes jälgida kineetiliste parameetrite nagu kiiruskonstandi teisenemist sõltuvalt reagendi struktuurist. [1]

3 Katalüüsi uurimine

Reaktsiooni kineetika uurimise eesmärgiks on leida võimalus ennustada lähteaine või saaduse sisaldust segus mistahes ajahetkel. Kineetika uurimisel mõõdetakse kui kiiresti saadus tekib või lähteaine kaob sõltuvalt reagentide kontsentratsioonidest, temperatuurist jt muutujatest.

Kineetilise eksperimendi läbiviimise seisukohalt on tähtis, et reaktsioon viiakse läbi konstantsetel tingimustel ning reaktsiooni kulgu registreeritakse poolestusajast pikema aja jooksul. [15]

Reaktsioonide kineetikat uuritakse valdavalt eksperimentaalandmete põhjal. Aina enam uuritakse kineetikat ka arvutuslikult aga arvutusmeetoditel on vead suured ja seetõttu on praegusel ajal usaldusväärsete tulemuste saamiseks vaja eksperimenti. [17]

Kineetilise analüüsi keskne võrrand on kineetiline võrrand, mis väljendub üldkujul

$$v = k[A]^a[B]^b, \quad (19)$$

kus v on reaktsiooni kiirus, mille määrab reageeriva aine või reaktsiooni produkti kontsentratsiooni muutus ajaühikus. Kiiruskonstant k ei sõltu ainete kontsentratsioonidest, kuid on oluliselt mõjutatud temperatuurist ja omab eri reaktsioonides eri väärtusi. $[A]$ ja $[B]$ on saaduste A ja B kontsentratsioonid, mis reaktsiooni kulgedes kas vähenevad (lähteainete puhul) või suurenevad (saaduste korral). Ülaindeksid a ja b on reaktsiooni järgud vastavate ainete suhtes ning nende alusel võib defineerida reaktsiooni üldise järgu, mis arvuliselt võrdub a ja b summaga. [3]

Eri reaktsioonide kineetilised võrrandid on eri kujuga. Olenevalt sellest, mis parameetritest sõltub reaktsiooni kiirus, on kineetilises võrrandis erinev kiiruskonstant ja ühe või mitme aine kontsentratsioonid. Näitena tuuakse esimest järku reaktsiooni kineetiline võrrand, mille puhul kiirus sõltub ainult ühe reagenti kontsentratsioonist:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1c \quad (20)$$

Eraldades muutujad ja integreerides rajades $0 \dots t$ ja $c_0 \dots c_t$ on tulemuseks võrrand (23).

$$-\frac{dc}{c} = k_1 dt \quad (21)$$

$$-\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{c} = \int_0^t k_1 dt \quad (22)$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t} \quad (23)$$

Viimasest võrrandist järeldub, et esimest järku kiiruskonstandi k_1 dimensiooniks on t^{-1} , mistõttu ei sõltu ta kontsentratsiooni mõõtühikute valikust. [3]

Reaktsiooni poolestusaeg τ on aeg, mille jooksul on ära reageerinud pool reaktsiooni lähtemomendil olemas olnud ainest. Poolestusaega esimest järku reaktsioonile saab arvutada reaktsiooni kineetilisest võrrandist. Selleks asendatakse reaktsiooni aeg t poolestusajaga $\tau = \frac{1}{2} t$ ning reaktsiooni kontsentratsioon c_t ajahetkel τ on $0,5c_0$. Selliselt asendades saadakse võrrand

$$k_1 = \frac{1}{\tau} * \ln \frac{c_0}{0,5c_0}, \quad (24)$$

millest poolestusaeg väljendub kujul

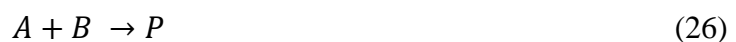
$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1}. \quad (25)$$

Seega esimest järku reaktsiooni puhul sõltub poolestusaeg ainult kiiruskonstandist k_1 . [3]

Kineetilisel analüüsil leitakse esmalt reaktsiooni järk ning vastav kineetiline võrrand ja alles seejärel on võimalik arvutada kiiruskonstante, aktivatsioonienergiat jm. [1] Reaktsiooni järgu leidmisel proovitakse andmete sobivust eri järku kineetilistesse võrranditesse, kuid ainult õige järguga kineetilisest võrrandist arvatud kiiruskonstandid on reaktsiooni jooksul järjepidevalt (mõõtmiste täpsuste piires) samad. [15]

3.1 Järgu määramine kasutades üht reagenti väga suures liias

Reaktsiooni järku on võimalik mõõta ükshaaval iga reagenti suhtes. Seda tehakse kasutades üht reagenti väga suures liias. Toimub reaktsioon:



Sellise reaktsiooni kineetiline võrrand võib olla kujul:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^n[B]^m \quad (27)$$

Sellisel juhul on reaktsiooni järk $n+m$. Viies reaktsiooni läbi nii, et aine B on väga suures liias võib tema kontsentratsiooni lugeda terve reaktsiooni jooksul konstantseks ning kineetiline võrrand saab kuju

$$\frac{dx}{dt} = k'([A]_0 - x)^n, \quad (28)$$

kus x on aine A ära reageerinud hulk ajahetkel t ning n on reaktsiooni järk aine A suhtes. k' on pseudo-kiiruskonstant, mis hõlmab endas aine B kontsentratsiooni astmes m . Kasutades ainet

B liias saadakse teada reaktsiooni järk aine A suhtes ning korrates sama protseduuri saadakse teada reaktsiooni järk aine B suhtes ja reaktsiooni üldine järk $n+m$. [15]

Reaktsiooni, mis viiakse läbi nii, et üks reagent on väga suures liias nimetatakse pseudo n -järku reaktsiooniks. Pseudo nimetus tuleneb sellest, et reaktsiooni järk tundub olevat madalam, kui reaktsiooni tegelik järk.

Lisaks järgu määramisele on ühe aine liias kasutamisega võimalik muuta reaktsiooni lihtsamaks. Reaktsioon (26) on teist järku, kui $n+m=2$. Kasutades üht reagenti liias väheneb reaktsiooni järk ja tegu on pseudo-esimest järku reaktsiooniga. Pseudo-esimest järku reaktsiooni arvutusvõrrandid on samad, kui esimest järku reaktsioonil ning seetõttu lihtsustuvad arvutused. Lisaks on pseudo-esimest järku reaktsiooni kergem monitoorida, sest jälgida tuleb ainult ühe aine kontsentratsioonimuutust. Järgu vähendamist saab aga kasutada ainult puhkudel, kui reaktsiooni mehhanism jääb samaks ka siis, kui üks aine on väga suures liias. [15]

3.2 Reaktsiooni monitoorimine

Kiiruskonstandid leitakse peaaegu alati eksperimendi tulemuste põhjal, mis tulenevad kineetilistest mõõtmistest. Kineetiliseks mõõtmiseks sobivad meetodid, mille abil on võimalik jälgida reagenti kontsentratsiooni muutust ajas.

Levinuimad viisid monitoorimaks kineetilisi reaktsioone, mille poolestusajad on üle mõne sekundi on spektromeetrilised meetodid – ultraviolet ja nähtava ala (UV-Vis) spektrometria tuumamagnetresonants (TMR) spektrometria. Spektromeetrilisi meetodeid saab kasutada siis, kui reagentide ja produktide spektrid erinevad.

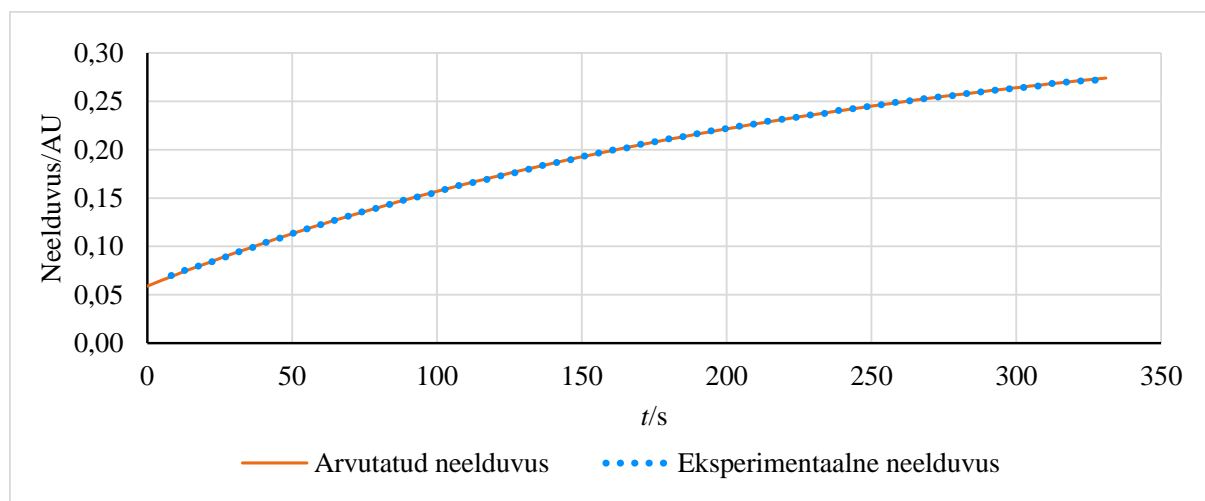
3.2.1 UV-Vis spektrometria

UV-Vis spektrometria eeldab, et reaktsiooni jooksul tekib või kaob ühend, mis neelab kiirgust UV- või nähtavas alas. Jälgitakse spektris toimuvat neelduvuse muutust, mis tulenevalt Beer'i seadusest kajastab sageli otseselt reaktsiooni kulgu ehk kontsentratsiooni muutust.

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \varepsilon[C]l \quad (29)$$

I_0 on proovi sisenenud valguse intensiivsus, I on proovi läbinud valguse intensiivsus, A on neelduvus, ε on neelduvuskoeffitsient, $[C]$ on neelava aine kontsentratsioon ning l on optilise tee pikkus. [1]

Lähteainete kontsentratsioonide vähenemine põhjustab lähteainetest tuleneva neelduvuse vähenemist. Samal ajal suurenevad saaduste kontsentratsioonid ning seeläbi ka saadustest põhjustatud neelduvuse intensiivsus. Need muutused väljenduvad spektri kuju lähteainete neeldumisspektrist saaduste spektriks teisenemises. Jälgides neelduvuse muutust analüütilisel lainepikkusel on tulemuseks neelduvuse ja aja sõltuvus (Joonis 2), mida on saab kergesti Beeri seaduse abil teisendada kontsentratsiooni ja aja sõltuvuseks. Kui spektris toimuv muutus on piisavalt hästi jälgitav, siis on eksperimendi andmetele võimalik sobitada funktsioon (oranž joon Joonis 2). Sobitatud funktsiooni järgi saab leida teisi reaktsiooni kineetikat iseloomustavaid suursi nagu reaktsiooni järk n , kiiruskonstant k jt. [3] [18]



Joonis 2. Estri hüdroliüüsi reaktsiooni neelduvusandmed ja andmetele sobitatud esimest järku reaktsiooni kineetiline funktsioon.

UV-Vis spektromeetriaga on võimalik reaktsiooni jälgida vahetult spektromeetri küvetis ja on võimalik täpne kvantitatiivne mõõtmine. Selleks, et reaktsioon oleks monitooritav selle meetodiga peaks spektris toimuv neelduvusemuutus toimuma spektromeetri monitooritavas alas ehk nähtavas või UV-alas. Muutus peaks olema piisavalt suur eristamaks sisulisi neelduvuse muutusi juhuslikest fluktuatsioonidest. Lisaks peaks reaktsiooni poolestusajad olema mõistlikud selle meetodika jaoks, st poolestusaeg peaks olema minutites või tundides. Kuna jälgitakse neelduvuse muutust, peab selle meetodika jaoks lähteaine või saadus sisaldama kromofoorseid rühmi.

3.2.2 TMR spektromeetria

Tuumamagnetresonants spektromeetria on analüütiline spektromeetiline meetod, mida kasutatakse keemiliste ühendite identifitseerimiseks, saamaks infot molekulide geometria, orientatsiooni jm kohta. TMR spektromeetrias kasutatakse raadiosagedusega elektromagnetlaineid, et ergastada püsivas magnetväljas asuvate tuumade spinne ning mõõdetakse nende relaksatsiooni ajas. [19]

Kineetilises TMR uuringus monitooritakse lokaalse magnetvälja tugevuse muutusi TMR-aktiivsete tuumade ümbruses, mis tulenevad molekulide ümberpaigutusest reaktsiooni jooksul. Muutuste jälgimiseks saab kasutada kõiki TMR-aktiivseid tuumi nagu ^{13}C , ^1H , ^{17}O . [20]

TMR spektromeetriaga uuritakse reaktsioonide kineetikat jälgides muutusi TMR spektri piikide asukohtades ja intensiivsustes ajas. Reagentide piikide kadu ja produkti piikide teket jälgitakse võrreldes reaktsioonis mitteosaleva standardiga. Kuigi tehnika üldiselt sobib süsteemidele, millel on selgelt eristatavad produkti ja lähteainete piigid, peab reaktsioonisegu ka nendel juhtudel olema homogeenne ja reaktsioon peaks saama läbi viia TMR tuubis. [19]

3.2.3 Teised meetodid

UV-Vis spektromeetria sarnaste võimalustega on ka fluorestsentspektromeetria, kus mõõtmistingimused on suuresti samasugused. Erinevus seisneb selles, et ei mõõdetata mitte neeldumis- vaid emissioonspektrit fluorestsentsalas. [18] See on kasulik, kui aine neeldumispigid UV-Vis spektromeetrias on madalate lainepikkuste juures, kus on palju müra (teiste ainete piike). Kuna fluorestseeruvaid aineid on vähe, on fluorestsentsispekter sageli vaba segavatest efektidest, mis võimaldab täpse mõõtmise.

Kromatograafilistest meetoditest on kineetika uurimiseks tavalisimad gaasikromatograafia või kõrgefektiivne vedelikkromatograafia. Mõlema puhul on standardproovi abil võimalik kromatogrammi piikide alused pindalad seostada kontsentratsiooniga ning jälgida kontsentratsioonide muutust ajas. Vähem kasutatud meetoditeks on jälgida reaktsiooni kulgu happe-aluse tiitrimisega või polarimeetriaga. Esimest on võimalik kasutada eeldusel, et reaktsiooni käigus tekib hape või alus. Teist on võimalik kasutada, kui reaktsiooni jooksul muutuvad lahuse optilised omadused. [1]

4 Alusteliste katalüsaatorite aktiivsuste skaala ja mudelreaktsioon

Käesoleva töö eesmärgiks oli viia läbi esmased uurivad eksperimendid selgitamaks välja potentsiaalsete reaktsioonide sobivust alusteliste katalüsaatorite aktiivsuse skaala mudelreaktsiooniks. Sellise kvantitatiivse skaala abil saaks võrrelda orgaaniliste aluste katalüütilist võimekust. Skaala koostamiseks vajalikud kiiruskonstandid saadakse viies mudelreaktsiooni läbi erinevate alustega (ja erinevate substraatidega). Potentsiaalsete mudelreaktsioonide kirjandusest otsimiseks seati nõuded, millele reaktsioon peaks vastama. Nõuete seadmisel peeti silmas eelistatud monitoorimise meetodikaid, lihtsust ja mugavust reaktsioonide läbiviimisel, skaala jaoks vajalike mõõtmisandmete täpsust ning mitmeid teisi aspekte.

4.1 Nõuded reaktsioonile

Kuna mudelreaktsiooni tahetakse kasutada Brønsted'i aluste katalüütilise skaala koostamisel, siis peab reaktsioon olema alusekatalüütiline. Kuna soovitakse näha erinevate katalüsaatorite mõju reaktsioonile peaks katalüüsi mehhanismiks olema üldine aluseline katalüüs. See tähendab, et katalüsaator osaleb vahetult reaktsiooni kiirust limiteerivas staadiumis, milleks on substraadi deprotoneerimine.

Mudelreaktsiooniga tahetakse karakteriseerida aluseid, mille pK_a väärtused asuvad laias vahemikus (erinevad kümme ning rohkem pK_a ühikut). Samas, iga konkreetset – st konkreetsete reagentidega – reaktsiooni kiirendavate katalüsaatorite aluselisused erinevad ainult vähesel määral. Kuna üksik reaktsioon ei tööta nii laias aluselisuste vahemikus, kui skaala abil iseloomustada soovitakse, siis ei piisa ühest fikseeritud reagentidega reaktsioonist. Mudelreaktsioon peaks seega olema reaktsioon, mille substraadi reaktsioonivõime on elektrondonoorsete või -aktseptoorsete asendajate kaudu laiades piirides modifitseeritav. Eri modifikatsioonidega substraadid reageeriks eri katalüsaatoritega (mida reaktsioonivõimelisem substraat seda vähem aktiivne katalüsaator ja vastupidi) ja võimaldaksid katta soovitud aluselisuse vahemiku. Reaktsioone otsides peeti silmas substraadi modifitseeritavust, aga ka seda, et substraat oleks kaubanduslikult kättesaadav või kergesti valmistatav. Reaktsiooni mehhanism peab erinevate substraatide korral jääma samaks, et saadavad tulemused oleksid omavahel võrreldavad.

Skaala jaoks vajalikud kiiruskonstandid leitakse läbiviidud reaktsioonide tulemustest. Selleks, et kiiruskonstante arvutada on vaja esmalt teada reaktsiooni järku, mis määrab

kiiruskonstantide arvutuseks sobivad mudelid. Reaktsiooni järgu saab uurida välja eksperimentaalselt aga mõistlik on üritada vältida lisaeksperimente ning kõrgema järguga kaasnevaid keerulisemaid arvutusvalemeid. Otsitav reaktsioon peaks seetõttu olema esimest järku või läbi viidav pseudo-esimest järku tingimustes ilma, et mehhanism muutuks (kui üht ainet liias kasutada). Kuna esimest ja pseudo-esimest järku reaktsioonide kiirused sõltuvad mõlemad ainult ühe aine kontsentratsioonist peaks sobival reaktsioonil olema võimalikult väike arv lähteaineid, et tagada saada soovitud reaktsiooni järk.

Selleks, et reaktsiooni saaks mõistlikult läbi viia seati piirangud reaktsioonitingimustele. Reaktsioon peaks olema läbiviidav temperatuuril vahemikus 0-100 °C (eelistatult toatemperatuuril) ning normaalrõhu juures. Kõrgemaid temperatuure või rõhke oleks keeruline saavutada, sest eksperimendid viiakse läbi kuivkapis argooni atmosfääris. Kõrgemal temperatuuril on ka suurem tõenäosus kõrvalreaktsioonideks. Inertne atmosfäär on vajalik selletõttu, et reaktsioonide kiirendamiseks kasutatavad orgaanilised superalused hävinevad veega (ja mitmed ka hapnikuga) kokkupuutel. Probleemiks on ka see, kui saaduse struktuuris on happelisi rühmi (nagu -OH). Saaduse happeline rühm reageerib katalüsaatoriga, mille tagajärjel langeb katalüsaatori sisaldus ning seetõttu muutub reaktsiooni kiiruskonstant.

Reaktsiooni monitoorimiseks sooviti kasutada UV-Vis spektromeetriat. See tähendab, et otsida tuleb reaktsioone, mille lähteainetel või saadustel on kromofoorseid rühmi, mispuhul muutuks reaktsiooni käigus segu UV-Vis spekter, võimaldades reaktsiooni jälgimist. Reaktsioonil peab olema ka üks selgelt väljendunud produkt (või produktide komplekt), sest see tähendab, et reaktsioon kulgeb ühtlikult.

Kui reaktsioonis toimub neelduvuse muutus peab see toimuma ka sobivas ajaskaalas. Selleks, et reaktsioon oleks UV-Vis spektromeetria meetodil monitooritav ei tohiks ta olla liiga kiire, mispuhul reaktsiooni kulgu ei saa täpselt registreerida aga ka mitte liiga aeglane, mis muudaks eksperimendi väga pikaks. Metoodika jaoks on sobiv, kui reaktsiooni poolestusaeg on alla 24 tunni.

Viimased nõuded reaktsioonile seonduvad solvendiga. Reaktsioon peab eelistatult olema läbiviidav solvendis, milles on juba olemas rohkelt aluselisuse andmeid väga erineva aluselisusega ainete kohta. Selliste solventidena tulevad eeskätt kõne alla atsetonitriil (MeCN) [21] ja tetrahüdrofuraan (THF) [22]. Kõige sobivam solvent selle töö jaoks on THF, sest THF keskkonnas on võimalik saavutada oluliselt kõrgemaid aluselisusi kui atsetonitriilis. [23] THF

keskkonnas on olemas ka ulatuslikud andmed orgaaniliste aluste aluselisuste kohta, seega saab mõõdetud katalüütilised andmed koheselt kõrvutada aluselisustega THF-is.

Selleks, et UV-Vis spektromeetria meetodil reaktsiooni kulgu jälgida ei tohi solventi molekulid kasutatavas spektrialas, kus toimub reaktsiooni monitoorimine, olulisel määral kiirgust neelata. THF hakkab kiirgust neelama 220 nm väiksematel lainepikkustel, seega on sobiv UV-Vis spektromeetria jaoks.

Nagu juba mainitud, ei tohiks katalüsaatoriteks olevad orgaanilised superalused puutuda kokku vee või hapnikuga. Vesi ja hapnik on mõlemad piisavalt reaktsioonivõimelised molekulid, et reaktsioonikeskkonnas reageeriks katalüsaator substraadi asemel hoopis nende molekulidega. Samuti ei sobi lahustiks teised protoonsed solventid, vaid valitav solvent peab olema aprotoneeriv ning minimaalse vee sisaldusega. Aprotoneeriva keskkonda suunab ka reaktsiooni mehhanismi tugevalt üldise aluselisuse katalüüsi poole, kuna solventi konjugeeritud aluse hulk on aprotoneerivates solventides olematult väike.

Tugevate aluste aluselisusi ei saa aprotoneerivates solventides võrrelda ka sellepärast, et toimub nivelleerimine. Nivelleerimine tähendab, et ei ole võimalik teineteisest eristada kahe tugeva aluse aluselisust, sest mõlemad alused on peaaegu täielikult protoneeritud ning aluseliseks osakeseks lahuses on hoopis lüaatioon (solventi deprotoneeritud vorm). Vesi on aprotoneeriv solvent ning vesikeskkonnas ei saa märgatavas koguses eksisteerida tugevamat alust, kui OH^- . Selleks, et alustel vahet teha, tuleb viia nad vähem happelisse keskkonda, kus alused ei ole enam solventi molekulide poolt täielikult protoneeritud. Sellisel juhul protoneeruvad ka tugevad alused erineval määral olenevalt oma aluselisusest ning saab võimalikuks kahe aluse aluselisust eristada. [24]

Nõuded potentsiaalsele reaktsioonile:

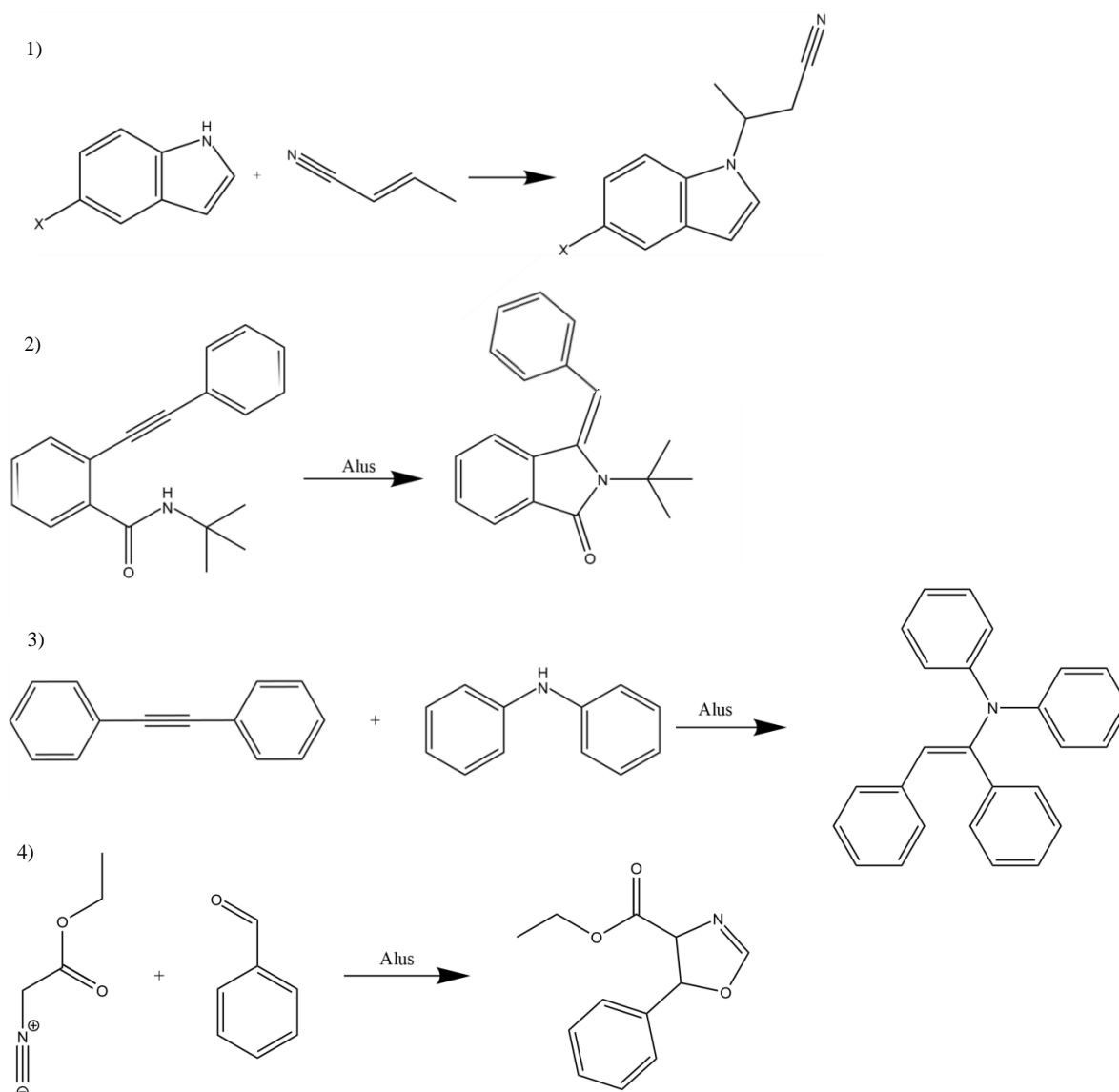
- 1) Reaktsiooni kiirust limiteerivaks etapiks peab olema substraadi deprotoneerimine ning see ei tohi muutuda substraadi asendaja(te) muutudes;
- 2) Substraat peab olema modifitseeritav asendajate kaudu;
- 3) Reaktsioonil puuduvad kõrvalreaktsioonid;
- 4) Reaktsioon on monitooritav UV-Vis spektrofotomeetria meetodil;
- 5) Esimest või pseudo-esimest järku kineetikaga kasutades üht reagenti liias;
- 6) Substraat peaks olema kaubanduslikult kättesaadav või kergesti valmistatav;
- 7) Läbiviidav temperatuuril 0-100 °C (eelistatult toatemperatuuril) ja normaalrõhul;
- 8) Reaktsiooni poolestusajad reaktsioonitemperatuuril on alla 24 h;
- 9) Võimalikult väike arv lähteaineid ning üks produkt;

10) Produkti struktuuris ei tohi olla happelisi rühmi (nagu –OH);

11) Reaktsioon peab olema läbiviidav solvendis, milles on rohkelt aluselise andmeid väga erineva aluselise aluste kohta nt THF või MeCN.

4.1.1 Potentsiaalsed reaktsioonid

Kirjandusest leiti neli eelmainitud nõuetele vastavat reaktsiooni (Joonis 3). Neid reaktsioone uuriti lähemalt ning kaaluti, milline võiks olla potentsiaalselt parim kandidaat edasiseks uurimiseks.



Joonis 3. Nelja potentsiaalse reaktsiooni võrrandid.

Esimene reaktsioon on superaluse katalüüsitud reaktsioon indooli ja krotonitriili vahel. [25] Kasutades katalüsaatorina 2,5 moolprotsenti superalust *t*-BuGC₂(*i*Pr) (struktuur Lisa 2) ($pK_a(\text{THF}) = 27,7$) jõuab Nasca ja Lamberti järgi reaktsioon 3 tunniga 95% saagiseni. [25] Reaktsioon viiakse läbi toatemperatuuril, normaalrõhu juures ja THF keskkonnas. Selline reaktsiooni kiirus on sobiv UV-Vis spektromeetriaga monitoorimiseks. Reaktsioonil on üks produkt, mille struktuuris ei ole happelisi rühmi, lisaks on indool ja krotonitriil kaubanduslikult kergesti kättesaadavad ja mõistliku hinnaga.

Indool on sobiv kandidaat muuhulgas ka selle poolest, et ta on modifitseeritav asendajate kaudu, mis ei mõjuta reaktsiooni steeriliselt, sest asendaja on reaktsioonitsentrist piisavalt kaugel. Indooli viienda süsiniku asendaja saab reaktsioonitsentrit mõjutada läbi resonants- ja induktsioonefekte.

Viienda süsiniku juures olev nitro asendusrühm muudab indooli happelisemaks ning tingib kiirguse neelamise pikemal lainepikkusel. 5-nitroindool on samuti kaubanduslikult kättesaadav ning saadusest erineva spektriga (indooli ja 5-nitroindooli spektrid Lisa 3).

Reaktsioonis kasutatav krotonitriil esineb *cis* ja *trans* isomeeridena ning need isomeerid reageerivad indooliga erineva kiirusega. Kaaluti isomeeride segu kasutamist, sest puhtal kujul ei ole kumbki isomeer kergesti kättesaadav. Sellisel juhul oleks ka arvutatud kiiruskonstandid kahe vormi kiiruskonstantide vahepealsete väärtustega. Antud asjaolu ei mõjuta aga reaktsiooni sobivuse testimist, sest spektrite omadused on suures plaanis sarnased, seega võib kasutada ka krotonitriili *cis* ja *trans* isomeeride segu. Reaktsiooni sobivaks osutumisel on võimalik isomeere teineteisest eraldada fraktsioneeriva destillatsiooni abil [26].

Uuritud reaktsioonis on üheks võimalikuks kõrvalreaktsiooniks olukord, kus alus deprotoneerib indooli ning moodustub vaheühend, anioonine keteeniimiin. Kui reaktsioon kulgeb tõelise alusekatalüütilise reaktsioonina, peab see vaheühend saama katalüsaatori poolt taas protoneeritud, mispuhul katalüsaator taastub. Kõrvalreaktsiooni toimudes aga protoneerib vaheühendi hoopis substraat (indool) ning reaktsioon kulgeb edasi ahelreaktsioonina. Sellisel juhul ei toimi alus reaktsiooni katalüsaatorina, vaid initsiaatorina. Taolise olukorra esinemist saab kontrollida jälgides, kas katalüsaatori kontsentratsiooni suurendamine mõjutab reaktsiooni kiirust. Kui alus on vaid initsiaatoriks, siis ei mõjuta selle hulk lahuses oluliselt reaktsiooni kiirust. Alus peaks olema ainult piisavalt tugev, et esimeses järgus substraat deprotoneerida ning edasise reaktsiooni kulgu ta ei mõjutaks.

Teine reaktsioon on superaluse katalüüsitud N-fenüül-2-(fenüületünüül)bensamiidi Z-selektiivne tsükliiseerimisreaktsioon. [27] Kasutades katalüsaatorina 10 moolprotsenti

superalust *t*-BuP₄(pyrr) jõuab reaktsioon 30 minutiga saagiseni 87%. Reaktsioon viiakse läbi 40 °C juures, normaalrõhul ja solvendina kasutatakse dimetüülsulfoksiidi (DMSO) ja H₂O 9:1 segu. E ja Z vormide suhe lõppsaagises oli vastavalt <2 : >98. E vormi sisaldust kontrolliti H¹ TMR spektromeetriliselt ning leitud hulk oli üleväike või puudus. [27]

Reaktsiooni valimise vastu räägib asjaolu, et substraat ei ole kaubanduslikult kergesti kättesaadav ning nõuab seetõttu eelnevat sünteesi. Antud substraati ei ole ka kerge sünteesida. Lisaks ei ole teada, kas reaktsioon on üle viidav THF keskkonda. DMSO ja vee segu keskkonnana ei ole sobiv, kuna soodustab reaktsiooni kulgemist spetsiifilise katalüüsi mehhanismi kaudu.

Kolmas reaktsioon on superaluse katalüüsitud reaktsioon difenüülatsetüleeni ja difenüülamiini vahel. Kasutades katalüsaatorina 10 moolprotsenti superalust *t*-BuP₄(pyrr) jõuab reaktsioon 24 tunniga saagiseni 100%. Reaktsioon viiakse läbi 120 °C juures, normaalrõhul ja DMSO keskkonnas [28].

Viimased asjaolud, temperatuur ja keskkond, räägivad ka reaktsiooni valimise vastu. Kõrge temperatuuri saavutamiseks oleks tarvis reaktsioonisegu kuumutada ning lisaks ei ole reaktsioon isegi potentsiaalselt üle viidav THF keskkonda, sest THF keemistemperatuur on 58 °C.

Neljas reaktsioon leiti kirjandusest töö käigus ning see on tugeva aluse proasafosfatraaniga katalüüsitud etüülsotsüanoatsetaadi ja bensaldehüüdi vaheline reaktsioon. [29] Kasutades katalüsaatorina 0,2 moolprotsenti proasafosfatraani jõuab reaktsioon kahe tunniga 78% saagiseni. Reaktsioon viiakse läbi 25 °C juures, normaalrõhul ja THF keskkonnas. [29]

Olles kaalunud esimest kolme reaktsiooni otsustati eksperimentide läbiviimisel esimese, indooli ja krotonitriili vahelise reaktsiooni kasuks, sest too reaktsioon täitis kaalumisel olevatest reaktsioonidest kõige paremini seatud tingimused. Neljas reaktsioon leiti alles töö käigus, kuid kuna see reaktsioon tundub hästi sobivat, on seda mõttekas uurida tulevikus.

5 Eksperimentaalne osa

5.1 Kasutatud aparatuur

5.1.1 Kuivkapp

Eksperimentaalne osa viidi läbi kahekindalises kuivkapis MBraun UNIlab argooni atmosfääris. Kuivkapi (ruumala 0,8 m³) seinad ja põrand on valmistatud 3 mm paksusest roostevabast terasest ning 10 mm paksune aken on valmistatud mineraalklaasist. Kuivkapis töötati 0,4 mm paksuste butüülkautšukist kinnastega. Kuivkapis asusid magnetsegaja ja Mettler-Toledo DL32 analüütiline kaal. Kuivkapis asuv küvetikamber oli kuivkapist väljaspool asuva UV-Vis spektromeetriga ühendatud kvartskiudfiibriga.

Iga eksperimendi ajaks seati kuivkapi rõhupiirid puhkeoleku parameetritelt 0,3 mbar ja 6 mbar tööparameetritele -3 mbar ja 6 mbar. Rõhu muutusel üle või alla lubatud piiride taastas kuivkapp rõhu lastes gaasi balloonist juurde või pumbates vaakumpumbaga teatud hulga gaasi välja. Rõhku oli võimalik vajadusel muuta ka vastavate pedaalide abil.

Vajalikud ained ja nõud viidi kuivkappi väiksema kahe uksega 3-liitrise lüüsi kaudu. Viies asju sisse viiakse lüüsi kraan asendisse *evacuate*, mis vakumeerib lüüsi. Lüüs täidetakse seejärel kapi tööruumi gaasiga viies kraani asendisse *refill*. Selliseid vakumeerimise-täitmise tsikleid korratakse piisav arv (olenevalt lüüsi vakumeerimise astmest 2–7 korda) kordi, et lüüsis oleks võimalikult lisanditevaba gaas. Pärast lüüsi viimast täitmist viiakse kraan risti gaasivooga asendisse *closed*. Tuues asju kapist välja on vaja vakumeerida ainult juhul, kui lüüsis on õhk, et mitte saastada kapi atmosfääri. Kui lüüsis on õhk, siis tuleb lüüsi 2-3 korda vakumeerida ja taas täita.

Eksperimendi ajal jälgiti, et vee- ja hapnikunäidud oleksid vahemikus <1-10 ppm. Hapniku hulka kuivkapis jälgis hapnikumõõdik Oxygen Probe MB-OX-SE-1 ning niiskust jälgis mõõdik Moisture Probe MB-MO-SE-1. Kuivkappi pumbati läbi tolmufiltriga argooni puhtusega 5.0. Gaasi hoiti kapi sees puhtana pideva tsirkulatsiooniga läbi puhastite, aktiivsöefiltri, molekulaarsõelte ning aktiveeritud vase.

Kuivkapis töötades tuleb tähelepanu pöörata sellele, et kuivkapi gaas ei saastuks välisõhuga. Selleks tuleb alati lüüsi sisemist ust avades veenduda, et lüüsis ei ole õhku ning kraan on *closed* asendis. Klaasvahendite viimisel kappi tuleb nende pindadelt eelnevalt eemaldada

võimalikult palju adsorbeerunud vett ning hapnikku hoides neid eelnevalt kuumakapis. Hoolikas tuleb olla teravate esemetega töötamisel vältimaks kinnaste vigastamist.

5.1.2 UV-Vis spektromeeter

Kõik mõõtmised viidi läbi PerkinElmer UV-Vis spektromeetriga Lambda 40. Kõikide mõõtmiste jaoks kasutati spektromeetri välist küvetikambrit, mis asus kuivkapis ja oli spektromeetriga ühendatud kvartskiudfiibritega. Spektrite kogumiseks on spektrofotomeetril halogeenlamp nähtava ala jaoks ning deuteriumlamp UV-ala jaoks. Spektreid koguti 2 nm sammuga vahemikus 220-700 nm, seega kasutati mõlemaid lampe, mida spektromeeter vahetab automaatselt 326 nanomeetri juures.

Tööd juhiti arvutist programmiga PerkinElmer UV WinLab versioon 6.0.3.0730. Sisend- ja väljundpilu laiusteks valiti 2 nm. Lisaks valiti silumisfaktor, mis oli kõigi mõõtmiste ajal 4. Silumine mõjutab spektri lahutusvõimet ja müra. Suurem silumisfaktor vähendab müra, kuid halvendab lahutusvõimet. Skaneerimiskiiruseks valiti 240 nm/min. Programmi abil registreeritud spektriandmed viidi pärast mõõtmist programmi MS Excel, mida kasutati hiljem andmetöötluks.

5.2 Kasutatud reagentid ja lahendid

Eksperimentaalses osas kasutatavatest reagentidest olid indool (LOT # MKBV0060V, puhtusaste $\geq 99\%$), 5-nitroindool (LOT # 13710LHV, 98%) ja krotonitriil (segu cis and trans vormidest, LOT # STBD0697V, 99%) pärit firmast Sigma-Aldrich.

Katalüsaatorid *t*-BuP₄(pyrr), PhP₄(pyrr) ja H=NP₁(imme) olid meie uurimisgrupis varem sünteesitud. Kasutatud tetrahüdrofuraani (partii R634384, Romil, SPS solvent, >99.9%) veesisaldus oli vahemikus 10-15 ppm, mis määrati kindlaks kulonomeetrilise Karl Fischeri tiitrimisega.

5.3 Lahuste valmistamine ja reaktsiooni spektrofotomeetriline mõõtmine

Eksperimentaalses osas viidi läbi aluse katalüüsitud reaktsioone ning registreeriti spektromeetriga neelduvuse muutust ajas. Nii indooliga kui ka 5-nitroindooliga viidi reaktsioonid läbi kõigi kolme katalüsaatoriga. Erandiks oli H=NP₁(imme), millega viidi reaktsioon läbi ainult indooliga. Katalüsaatori moolide arvu suhet substraadi (indooli või

5-nitroindooli) moolide arvu, väljendatuna protsentides nimetatakse siin ja edaspidi moolprotsendiks. Esimeses mõõtmisseries viidi läbi reaktsioon iga kahe substraadi ja kolme katalüsaatori paari vahel ning katalüsaatori hulk hoiti ~15 moolprotsendi ümber. Teises mõõtmisseries viidi läbi reaktsioon indooliga kasutades *t*-BuP₄(pyrr) katalüsaatorit ning katalüsaatori hulka varieeriti ~4 ja ~23 moolprotsendi vahel.

5.3.1 Esimene mõõtmisseries

Kõik eksperimendiks vajalikud lahused valmistati kuivkapis, kuhu olid eelnevalt viidud vajalikud ained ja anumad. Standardlahuste jaoks kasutatavaid viaale hoiti enne kuivkappi toomist 180 °C juures, et vähendada klaasi pinnale adsorbeerunud vee hulka. Vedelate ainete lisamine toimus süstlaga. Kõik reagentid peale HN=P₁(imme) lahustasid THF-is hästi. HN=P₁(imme) puhul kasutati lahustamiseks ultrahelivanni. Lahust hoiti vannis 15 minutit ning selle tulemusel lahustus katalüsaator THF keskkonnas.

Esmalt valmistati substraadi, krotonitriili ja katalüsaatori standardlahused. Lahused valmistati kaalumisanndmete põhjal ning ei kaalutud väiksemaid koguseid kui 2 mg. Substraadi emalahus valmistati kontsentratsiooniga 1-10 mM ja krotonitriili emalahus valmistati kontsentratsiooniga 10-70 mM. Katalüsaatori emalahuse kontsentratsioon oli 0,8-3 mM. Lahuste valmistamisel viidi tahked ained viaalidesse spaatli abil ning vedelad ained Pasteuri pipetiga või *Hamilton Gastight* süstaldega (2,5 ml mahuga süstal solvendi jaoks ning 100 µl mahuga süstlad ainete emalahuste jaoks). Viaalid suleti teflontihendiga plastkorkidega. Kaalumisel hoiti viaale vasktraadist küvetialustes elektrostaatikast tuleneva triivi vähendamiseks.

Reaktsioonisegud valmistati ühe sentimeetrise kihipaksusega kvartsküveti, milles oli ka teflonist magnetsegajapul. Küvett suleti keeratava teflonkorgiga ning standardlahuseid süstiti küveti läbi teflon/silikoon septumi. Reaktsioonisegu valmistati samuti kaalumisanndmete põhjal ning lahuste valmistamisel peeti silmas, et süstlaga ei lisataks alla 20 µl lahust. Esimesena lisati alati solvent THF ning selle spekter võeti mõõtmistel baasjooneks. Enne reaktsioonisegu kokku segamist märgiti üles temperatuur kuivboksi küvetikambris 0.05 °C lahutusega elavhõbetermomeetri abil ning temperatuuri jälgiti mõõtmise jooksul. Reaktsioone monitooriti 2-4 tunni jooksul temperatuurivahemikus 22,2-24,0 °C. Ühe eksperimendi jooksul oli temperatuur stabiilne 0,4-0,7 °C piires. Selline temperatuuri stabiilsus ei ole piisav kõrge täpsusega kiiruskonstantide mõõtmise jaoks, kuid on piisav katseteks, mille eesmärk on määrata reaktsioonide sobivust katalüütilise aktiivsuse skaala koostamiseks.

Substraadi kontsentratsiooni reaktsioonisegus hoiti 0,5-1,5 mM vahel, et neelduvuse väärtused oleks spektromeetri jaoks optimaalsed ning krotonitriili lisati selline hulk, et seda oleks lahuses kuus substraadi ekvivalenti. Katalüsaatori kulu hoiti seeria jooksul piirides $15,0 \pm 0,7$ moolprotsenti ning katalüsaatori kontsentratsioon reaktsioonisegus oli 4-33 μM . Katalüsaator lisati viimase komponendina ning mõõteküvett viidi võimalikult kiiresti küvetikambrisse, misjärel käivitati mõõteprogramm. Mõõtmisete vahepeal oli küvett kuivkapis magnetsegajal. Mõõtmisi korrati aina suuremate ajavahemike tagant mitme tunni jooksul ning mõõtmisaeg fikseeriti minutilise täpsusega.

5.3.2 Teine mõõtmiseseeria

Teises mõõtmiseseerias viidi reaktsioon läbi ainult indooliga ning katalüsaatoriga *t*-BuP₄(pyrr). Varieeriti katalüsaatori sisaldust reaktsioonisegus, hoides seda vahemikus $4,1 \pm 0,3$ moolprotsenti ja $23,8 \pm 0,3$ moolprotsenti. Mõõtmiste tulemused keskmise vahemiku kohta, kus katalüsaatori kulu hoiti $15,0 \pm 0,7\%$ moolprotsenti saadi esimese mõõtmiseseeria andmetest. Mõõtmisprotseduur oli teises mõõtmiseseerias samasugune nagu esimeses ning samades vahemikes olid nii emalahusete kui reaktsioonisegu kontsentratsioonid.

5.4 Arvutusmeetodid

Töös rakendatud arvutusmeetoditega leiti kiiruskonstantide *k* väärtused uuritud alusekatalüütilistele reaktsioonidele. UV-Vis spektromeetriaga jälgiti reaktsioonisegu neelduvuse *A* muutust ajas *t* mitme tunni vältel.

Kiiruskonstandi *k* leidmisel kasutati erinevaid analüütilisi lainepikkusi, mis valiti iga spektri puhul eraldi. Ühest küljest üritati valida lainepikkused, kus spektrite muutused olid suurimad. Teisest küljest üritati valida võimalikult pikad lainepikkused vältimaks erinevate lisandite neelduvuste mõju arvutustulemustele.

Uuritud reaktsioonil oli kaks lähteainet. Kahe lähteainega reaktsiooni kineetiline võrrand võib esineda kujul

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[B][C], \quad (30)$$

kus reaktsiooni kiirus sõltub mõlema lähteaine kontsentratsioonist – [B] ja [C] – ning teist järku kiiruskonstandist *k*₂. Reaktsioon viidi aga läbi pseudo-esimest järku reaktsiooni tingimustel, mis saavutati kasutades üht lähteainet [B] liias. Selle tagajärjel sõltus reaktsiooni

kiirus ainult lähteaine [C] kontsentratsioonist ning reaktsiooni kineetiline võrrand võttis kuju (32), kus pseudo-esimest järku kiiruskonstandi k_{p1} alla koonduvad konstantsed suurused [B] ning k_2 .

$$k_{p1} = k_2 * [B] \quad (31)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{p1}[C] \quad (32)$$

Arvutustel kasutati kontsentratsioonide asemel neelduvusi, mis vastavalt Lambert-Beerri seadusele on kontsentratsioonidega võrdelised.

$$A = \varepsilon[C]l = \varepsilon cl \quad (33)$$

Antud sõltuvus kehtib ainult madalatel kontsentratsioonidel ning seda tingimust ka täideti. Lihtsuse mõttes on aine C kontsentratsiooni edaspidi tähistatud tähega c ning ε on lahuse neeldumistegur. Reaktsiooniküvetis asuva lahuse neelduvuse muutust väljendab võrrand

$$A = c\varepsilon l + c_s\varepsilon_s l, \quad (34)$$

kus ε_s on saaduste neeldumistegur ja A on neelduvus, mis koosneb kahest komponendist – aine C neelduvusest c ja saaduste neelduvusest c_s . Saaduste hulk reaktsioonisegus sõltub aine C kontsentratsioonist nii, et mida rohkem on produkti c_s , seda vähem on lähteainet c .

$$c_0 = c + c_s \quad (35)$$

Reaktsioonisegu neelduvuse muutust saab seetõttu väljendada võrrandiga

$$A = c\varepsilon l + (c_0 - c)\varepsilon_s l, \quad (36)$$

kus neelduvus ei sõltu saaduse kontsentratsioonist. Reaktsioonisegu neelduvus Lambert-Beerri seaduse järgi reaktsiooni alghetkel t_0 ja lõpphetkel t_f on kujul

$$A_0 = c_0\varepsilon l \quad (37)$$

$$A_f = c_0\varepsilon_s l \quad (38)$$

Avaldades lahuse alg- ja lõppneelduvuse võrranditest neeldumistegurid ning asendades need võrrandisse (36) saab võrrandi (39), mis lihtsustati võrrandiks (41).

$$A = c * \frac{A_0}{c_0 * l} * l + (c_0 - c) * \frac{A_f}{c_0 * l} * l \quad (39)$$

$$A = c * \frac{A_0}{c_0} + c_0 \frac{A_f}{c_0} - c \frac{A_f}{c_0} \quad (40)$$

$$A = c \left(\frac{A_0}{c_0} - \frac{A_f}{c_0} \right) + A_f \quad (41)$$

Pseudo-esimest järku reaktsiooni korral on substraadi kontsentratsioon mingil ajahetkel t leitav võrrandist

$$c = c_0 * e^{-k_{p1}t}, \quad (42)$$

kus c on aine C kontsentratsioon ajahetkel t , c_0 on kontsentratsioon reaktsiooni alghetkel, k_{p1} on pseudo-esimest järku kiiruskonstant ja t on aeg. Asendades võrrandi (42) võrrandisse (41) ning lihtsustades on tulemuseks võrrand (44). See võrrand väljendab seost reaktsiooniküvetis ajahetkel t asuva lahuse neelduvuse A , kiiruskonstandi k ning alg- ja lõppneelduvuste (vastavalt A_0 ja A_f) vahel.

$$A = c_0 * e^{-k_{p1}t} * \left(\frac{A_0}{c_0} - \frac{A_f}{c_0} \right) + A_f \quad (43)$$

$$A = (A_0 - A_f) * e^{-k_{p1}t} + A_f \quad (44)$$

Saadud võrrandit rakendati kiiruskonstandi k arvutamisel kasutades *MS Exceli* moodulit *Solver*. *Solver* optimeerib iga kiiruskonstandi mõõtmise jaoks võrrandi (44) muutujate k_{p1} , A_0 ja A_f väärtusi vähimruutude meetodiga leides kineetilise mudeli, mis sobitub kõige paremini eksperimentaalandmetega. Optimeerimine seisneb mittelineaarsel regressioonil jääkliikmete (eksperimendi andmete ja otsitava sõltuvuse y -telje väärtuste vahede) minimaalse ruutude summa otsimises.

6 Tulemused ja arutelu

Praktilise töö käigus teostati kokku 21 kiiruskonstandi mõõtmist kahe substraadiga – indooli ja 5-nitroindooliga – ning kolme katalüsaatoriga – $\text{PhP}_4(\text{pyrr})$, $\text{HN}=\text{P}_1(\text{imme})$ ja $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ – uurimaks substraadi ja krotonitriili vahelise reaktsiooni sobivust aluste katalüütilise aktiivsuse skaala mudelreaktsiooniks (struktuurid Lisa 1). [25]

Läbi viidud eksperimendid jaotati kahte seeriasse. Esimeses seerias (Tabel 1) hoiti lisatud katalüsaatori kogus $15 \pm 0,7$ moolprotsendi piires (indooli suhtes) kõigi substraadi ja katalüsaatori paaride korral. Teises seerias (Tabel 2) viidi reaktsioon läbi ainult indooli ja $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ paariga, kuid kolme erineva katalüsaatori moolprotsendi juures: $4,1 \pm 0,3$, $15 \pm 0,4$ ja $23,8 \pm 0,3$. Eksperimendi tulemuste põhjal arvutati kiiruskonstandid, mis on esitatud negatiivsete logaritmidena.

6.1 Tulemuste usaldusväarsuse hindamine

Määratud $-\log k_{p1}$ väärtuste usaldusväarsust hinnati paralleelmõõtmiste standardhälvete kaudu (Tabelid 1 ja 2). Esimese seeria raames on reaktsioonidel, mille substraadiks on indool, väiksemad standardhälbe väärtused võrreldes reaktsioonidega, mille substraadiks on 5-nitroindool. Erandiks on substraadiga indool ja alusega $\text{HN}=\text{P}_1(\text{imme})$ tehtud mõõtmised, mille standardhälve on esimeses seerias kõrgeim (0,57). Suurema standardhälve põhjuseks on üks hälbiv mõõtmistulemus samas kui ülejäänud tulemused langevad hästi kokku. Antud tulemuse (3,39) hälbimine on ilmselt seotud mingi, hetkel tundmatu, probleemiga, kuid seda probleemi teadmata ei leitud piisavat alust tulemust välja jätta. Esimeses seerias võib standardhälvete põhjal pidada indooliga mõõdetud $-\log k_{p1}$ väärtusi natuke täpsemaks 5-nitroindooliga mõõdetud tulemustest.

Teise seeria raames (Tabel 2) kasutati kolme erinevat katalüsaatori sisaldust: $\sim 4,1$ $\sim 15,0$ ja $\sim 23,8$ moolprotsenti. Kiiruskonstantide standardhälve on väikseim keskmise ja suurem äärmiste moolprotsendi väärtuste juures. On oodatav, et suurima katalüsaatori sisalduse juures mõõdetud seeria standardhälve (0,24) on suurem, kui $\sim 15,0$ moolprotsendi juures (0,04), sest kasutades rohkem katalüsaatorit on reaktsioon ka kiirem. Samas on suurim seeriasisene standardhälve mõõtmistel, kus kasutati kõige vähem katalüsaatorit – $\sim 4,1$ moolprotsenti (0,58). Selle sisalduse suure standardhälve võib põhjustada asjaolu, et madalama katalüsaatori koguse juures on ka spektris nähtav neelduvuse muutus väiksem.

Kuigi kiiruskonstantide standardhälbed on kvantitatiivse analüüsi seisukohalt suured ja kordusmõõtmiste arvud on väikesed, on tulemused siiski piisavalt usaldusväärsed käesoleva töö eesmärgi jaoks, milleks on uuritava reaktsiooni mudelreaktsiooniks sobivuse hindamine.

Tabel 1. Esimese mõõteseeria pseudo-esimest järku kiiruskonstantide negatiivsed logaritmid ja standardhälbed. Kiiremad on need reaktsioonid, mille $-\log k_{p1}$ on väiksem.

Substraat	Katalüsaator	Katalüsaatori-kulu	T/°C	$-\log k_{p1}$	Aritmeetiline keskmine $-\log k_{p1}$	Standard-hälve
Indool	<i>t</i> -BuP ₄ (pyrr)	15,1%	23,3	3,13	3,18	0,04
		15,4%	22,6	3,22		
		14,7%	23,2	3,20		
	PhP ₄ (pyrr)	15,0%	22,7	2,77	2,81	0,07
		15,6%	22,8	2,89		
		14,6%	23,4	2,77		
	HN=P ₁ (imme)	14,8%	24,0	2,23	2,54	0,57
		15,7%	24,0	2,38		
		14,9%	24,2	3,39		
		14,6%	23,9	2,15		
5-nitroindool	<i>t</i> -BuP ₄ (pyrr)	14,8%	22,6	3,19	3,50	0,28
		15,1%	23,0	3,75		
		15,3%	23,8	3,55		
	PhP ₄ (pyrr)	14,7%	22,2	3,03	3,15	0,39
		14,6%	23,1	2,83		
		14,4%	22,8	3,58		

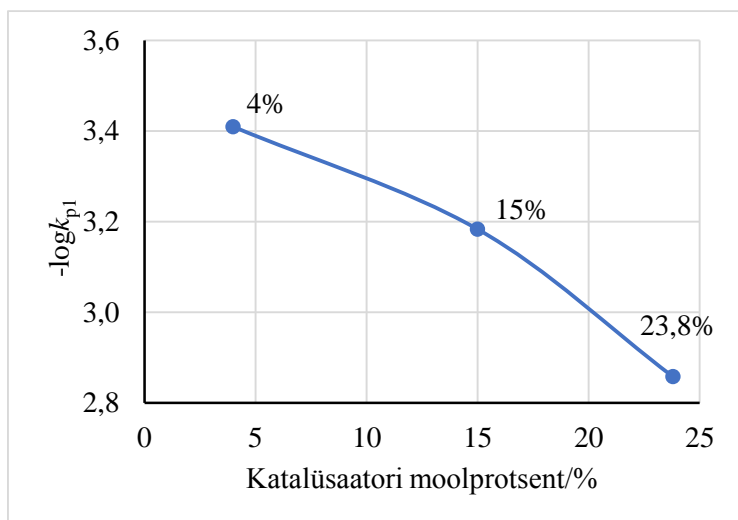
Tabel 2. Teise mõõteseeria pseudo-esimest järku kiiruskonstantide negatiivsed logaritmid ja standardhälbed.

Substraat	Katalüsaator	Katalüsaatori-kulu	T/°C	$-\log k_{p1}$	Aritmeetiline keskmine $-\log k_{p1}$	Standard-hälve
Indool	<i>t</i> -BuP ₄ (pyrr)	4,0%	22,4	4,07	3,41	0,58
		4,4%	23,3	3,18		
		3,8%	23,7	2,98		
	<i>t</i> -BuP ₄ (pyrr)	15,1%	23,3	3,13	3,18	0,04
		15,4%	22,6	3,22		
		14,7%	23,2	3,20		
	<i>t</i> -BuP ₄ (pyrr)	23,8%	22,9	2,64	2,86	0,24
		24,1%	23,6	3,11		
		23,6%	23,9	2,83		

6.2 Tulemuste analüüs

6.2.1 Katalüüsi tüübi kindlaks tegemine

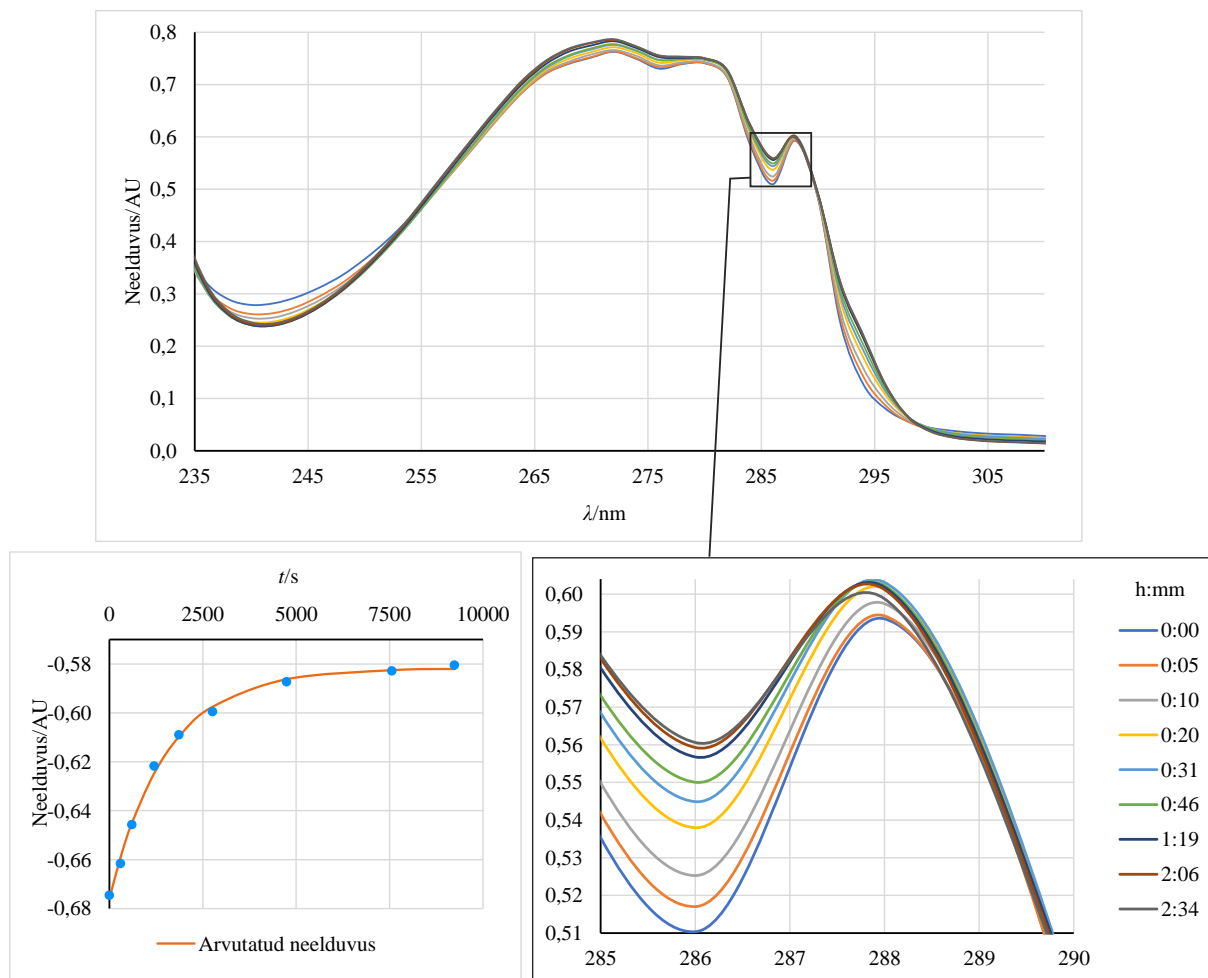
Kasutatud reaktsiooni mehhanismi vastavust nõutud üldise aluselise katalüüsi mehhanismile saab hinnata mõõdetud $-\log k_{p1}$ väärtuste järgi. Teises seerias, kus varieeriti katalüsaatori koguseid, vähenevad $-\log k_{p1}$ väärtused katalüsaatori koguse suurenedes (Joonis 4), mis tähendab, et aluse kontsentratsiooni suurenemine tõstab reaktsiooni kiirust. Leiu põhjal võib öelda, et reaktsiooni limiteerivaks etapiks on substraadi deprotoneerimine ehk tegu on üldise aluselise katalüüsiga. Kui alus oleks vaid reaktsiooni initsiaatoriks, siis ei mõjutaks selle hulk lahuses reaktsiooni kiirust. Järeldusele lisab kindlust ka asjaolu, et reaktsioonid viidi läbi THF keskkonnas, kus lüaatiooni hulk on tühiselt väike. Seetõttu võib öelda, et tegu oli üldise (mitte spetsiifilise) alusekatalüüsi mehhanismiga.



Joonis 4. Indooli ja krotonitriili vahelise $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ katalüüsitud reaktsiooni $-\log k_{p1}$ sõltuvus aluse moolprotsendist (indooli suhtes).

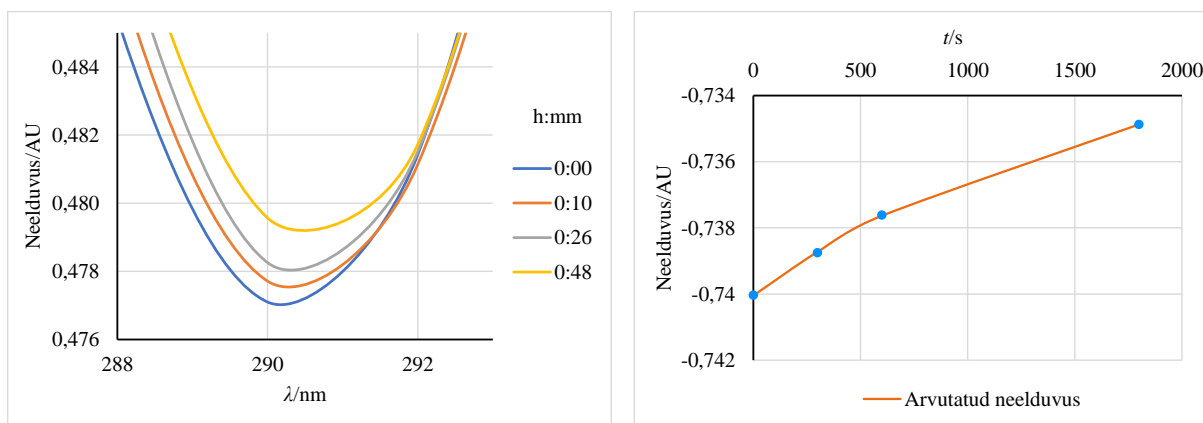
6.2.2 Neelduvuse muutuse ulatus

Substraadi indool spektrites on analüütilisel lainepikkusel näha neelduvuse muutust ajas kindlas suunas (Joonis 5). Muutus oli kasutatud kontsentratsioonide korral kogu reaktsiooni monitoorimise vältel keskmiselt 0,05 AU. See on üsna väike, sest täpsemate tulemuste saamiseks võiks spektris reaktsiooni jooksul toimuv muutus olla vähemalt 0,2-0,3 AU (näide Joonis 2).



Joonis 5. Üleval indooli ja krotonitriili vahelise $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ katalüüsitud reaktsiooni neeldumisspekter. Paremalt all suurendatud osa spektrist. Vasakul all eksperimentaalandmete sobitumine arvutatud kineetilise kõveraga.

Neelduvuse väike muutus oli veel suuremaks probleemiks 5-nitroindooli spektrite puhul, kus kasutatud kontsentratsioonide vahemikus oli neelduvuse muutus reaktsiooni jooksul keskmiselt 0,01 AU ümber. Kuna spektromeetri juhusliku müra foon on suurusjärgus 10^{-3} AU, siis on 5-nitroindooli mõõtmistulemused väga mõjutatavad juhuslikest kõrvalekalletest. Sujuva neelduvuse muutuse asemel võis mõnel juhul täheldada järjestikustel ajahetkedel mõõdetud neelduvusväärtuste korrapäratut muutumist mõõtmise jooksul. Arvutustes kasutatud 5-nitroindooliga läbi viidud reaktsioonide spektritel on siiski piisavalt selge suunaga muutus (näide Joonis 6). Seda on näha eksperimentaalandmete normaalsest ühitumisest arvutatud kineetiliste kõveratega 5-nitroindooli ja $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ paari reaktsioonide puhul ning natuke paremast sobitumisest indooli ja $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ paari reaktsioonide korral. Kuna neelduvuse muutuse suund on mõlema substraadi puhul siiski selge ning eksperimendi andmete ühtimine kineetiliste kõveratega hea, siis sobivad tulemused $\log k_{p1}$ väärtuste arvutamiseks.



Joonis 6. Korrapärase 5-nitroindooli ja krotonitriili vahelise *t*-BuP₄(pyrr) katalüüsitud reaktsiooni spektri muutus ja vastav kineetiline kõver.

Esimeses seerias puudub aluse H=NP₁(imme) katalüüsitud reaktsioon substraadi 5-nitroindool ja krotonitriili vahel. Selleks, et reaktsiooni monitoorida ning kiiruskonstante arvutada peaks toimuma reaktsiooni jooksul piisavalt suur neelduvuse muutus selges suunas. Neelduvuse muutust saab hinnata sõltuvalt nii substraadist kui katalüsaatorist. Selgemad trendid esinesid kasutades substraadina indooli ning katalüsaatoritena aluseid *t*-BuP₄(pyrr) ja PhP₄(pyrr). Trend oli vähem selge, kui substraadiks oli 5-nitroindool või katalüsaatoriks alus HN=P₁(imme).

HN=P₁(imme) alus erineb ülejäänud kahest katalüsaatorist mitmel viisil – imme rühm, P₁ alus, aluselisuse tsenter ei ole steeriliselt koormatud. Seetõttu taheti, olenemata vähem selgetest trendidest spektris, selle alusega siiski mõõtmisi läbi viia, et saada kasulikku informatsiooni teistsuguse alusega reaktsiooni kohta. Küll aga otsustati eelnevas lõigus selgitatud neelduvuse seaduspärasuste alusel viia mõõtmised läbi ainult indooli ja HN=P₁(imme) paariga. Kuigi indooli ja HN=P₁(imme) paari spektrite omadused ei olnud väga head, oli olemas arvutuste jaoks piisav neelduvuse muutus. Juba läbi viidud reaktsioonide põhjal oli alust arvata, et 5-nitroindooli ja HN=P₁(imme) paari reaktsiooni monitoorimise tulemused ei oleks olnud arvutusteks sobivad ning ei oleks seetõttu uut informatsiooni andnud.

6.2.3 Reaktsiooniaeg

Kasutades katalüsaatorina 2,5 moolprotsenti *t*-BuGC₂(*i*Pr) alust ja substraadina asendamata indooli leidis Lamberti uurimisgrupp, et reaktsioon kulges 3 tunniga 95% saagiseni. [25]

Kuna selles töös kasutatud katalüsaatorite $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ ja $\text{PhP}_4(\text{pyrr})$ aluselise tsentrid on sarnased Lambert *et al* kasutatutele siis eeldati, et reaktsiooniaeg on sarnane.

Lambert *et al* tulemuste juures torkab silma asjaolu, et nad kasutasid märksa väiksemat katalüsaatori kogust, aga saavutasid suurema reaktsiooni kiiruse. $t\text{-BuGC}_2(i\text{Pr})$ alus ($pK_a(\text{THF}) = 27,7$ [25] [8]) on hulga vähem aluseline kui siin töös kasutatud tugevaim alus $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ ($pK_a(\text{THF}) = 34,2$ [8]) ning seda kasutati oluliselt vähem – sisaldused vastavalt 2,5 ja 15 moolprotsenti. Reaktsiooni kiiruste võrdlemisel on aga $t\text{-BuGC}_2(i\text{Pr})$ reaktsioon hulga kiirem, jõudes 95% saagiseni 3 tunniga, samas, kui siin töös katalüsaatoriga $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ tehtud eksperimentides täheldati spektris neelduvuse muutust ka järgmisel päeval.

6.2.4 Eri tugevusega aluste mõju reaktsiooni kiirusele

Lambert *et al* leidsid seose aluse tugevuse ja reaktsiooni kiiruse vahel – tugevam alus oli ka parem katalüsaator. [25] Käesolevas töös kasutatud aluste tugevuse mõju reaktsiooni kiirusele saab hinnata esimese seeria mõõtmiste kaudu, kus kasutati sama substraadiga reaktsioonis eri katalüsaatoreid sama moolprotsendi juures (ligi 15%). Kasutatud alustest on tugevaim $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ $pK_a(\text{THF}) = 34,2$ [8], keskmine $\text{H}=\text{NP}_1(\text{imme})$ $pK_a(\text{THF}) = 28,8$ [8] ja nõrgim $\text{PhP}_4(\text{pyrr})$ $pK_a(\text{THF}) = 27,4$ [8]. Aluste taoline järjekord ei kajastunud aga indooliga ega 5-nitroindooliga läbi viidud reaktsioonide põhjal arvutatud kiiruskonstantide väärtustes.

Substraadiga indool läbi viidud reaktsioonide kiiruskonstantide alusel oli parimaks katalüsaatoriks keskmise aluseliseusega $\text{H}=\text{NP}_1(\text{imme})$ $-\log k_{p1} = 2,67$ ning tugevaim alus $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ kiirendas reaktsiooni kõige vähem, $-\log k_{p1} = 3,18$. Nõrgim alus $\text{PhP}_4(\text{pyrr})$ oli keskmiselt kiirendav $-\log k_{p1} = 2,81$.

Substraadiga 5-nitroindooli viidi reaktsioon läbi katalüsaatoritega $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ ja $\text{PhP}_4(\text{pyrr})$ ning tulemused olid sarnased – tugevama alusega oli reaktsioon aeglasem $-\log k_{p1} = 3,50$, kui nõrgema alusega $-\log k_{p1} = 3,15$.

Saadud tulemused kinnitavad töö eesmärgipüstites nenditud asjaolu, et aluse tugevus ei pruugi määrata üheselt aluse katalüütilist võimekust. Lambert *et al* poolt leitud seos aluse tugevuse ja reaktsiooni kiiruse vahel ei saanud siin töös kinnitust. Seos võib siiski kehtida Lamberti uurimisgrupis kasutatud tsüklopropeenimiini ja guanidiini tuumadega superaluste seerias. Lambert *et al* kasutatud aluste tsentrid olid kõik sarnased ja steeriliselt koormatud samas, kui siin töös kasutati üksteisest erinevaid ning teist tüüpi aluseid (fosfaseene)

(struktuurid Lisa 1,2). Antud töös kiireima aluse $H=NP_1$ (imme) puhul võib katalüütilisele aktiivsusele aidata kaasa just asjaolu, et selle aluse struktuuris on prootonit siduv lämmastik vähem steeriliselt koormatud, kui teiste katalüsaatorite puhul.

6.2.5 Uuritud reaktsiooni sobivuse hindamine aluselise katalüüsi skaala mudelreaktsiooniks

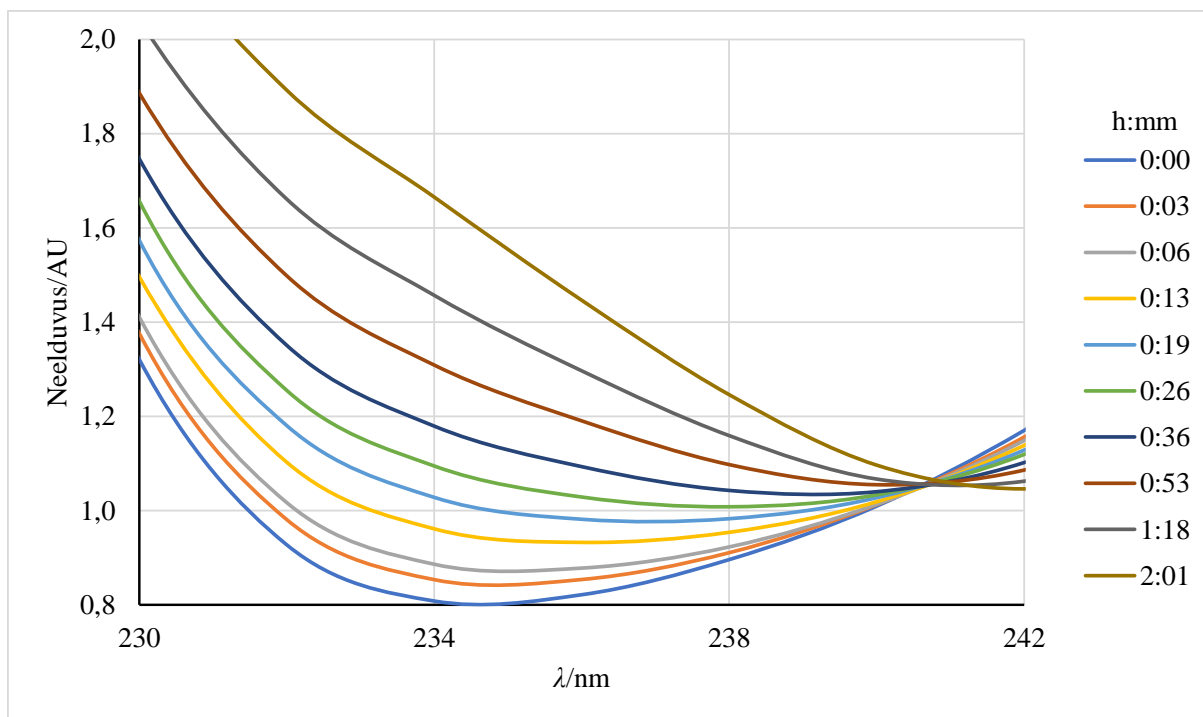
Reaktsioon indooli ja krotonitriili vahel vastas esmasel kirjanduse uurimisel mitmetele etteseatud tingimustele, mille tõttu sai see reaktsioon uurimiseks valitud. Reaktsioon täidab väga hästi substraadi modifitseeritavuse tingimuse, toimub üldise alusekatalüütilise mehhanismi kaudu, kus katalüsaatoriks on väga tugev alus ning on läbi viidav toatemperatuuril. Reaktsiooni uurimisel käesoleva töö raames selgusid aga mitmed tülikad asjaolud. Reaktsiooni poolestusajad osutusid oluliselt pikemateks artiklis [25] kirjeldatutest. Pikem poolestusaeg pole aga väga soovitatav mudelreaktsiooni puhul. Spektrites toimuv neelduvuse muutus oli oodatust oluliselt väiksem ning tulenes saaduste ja lähteainete spektrite sarnasusest. Tulenevalt sellest ei olnud kiiruskonstantide mõõtmisel saavutatav täpsus piisav sellise mudelreaktsiooni jaoks, mille alusel saaks luua kvantitatiivsetel mõõtmistel põhineva alusekatalüütilise aktiivsuse skaala.

Analüüsides uuritud reaktsiooni sobivust seatud nõuete põhjal järeldati, et reaktsioonil esineb tõsiseid puudujääke ning see on raskesti kasutatav alusekatalüütilise skaala mudelreaktsioonina.

6.3 Töö edasiarendamise võimalused

Edasisteks sammudeks on teiste võimalike reaktsioonide sobivuse uurimine samade nõuete põhjal. Kuigi alusekatalüütilisi reaktsioone on palju, siis töös esitatud nõuetele vastavaid on vähe, seega on mõistlik proovida teisi uuritud reaktsiooni kõrval kaalutud reaktsioone.

Esimene võimalik reaktsioon on etüülsotsüanoatsetaadi ja bensaldehüüdi vaheline reaktsioon. Kasutades katalüsaatorina 0,2 moolprotsenti tugevat alust proasafosfatraani, jõuab reaktsioon 2 tunniga 78% saagiseni. [29] Kuna reaktsioon viiakse läbi 25 °C juures, normaalrõhul ja MeCN keskkonnas, on reaktsioonitingimused igati sobivad. Selle reaktsiooni spektri uurimiseks viidi läbi ka esmane mõõtmine UV-Vis spektromeetriaga.



Joonis 7. Etüülisotsüanoatsetaadi ja *p*-aniisaldehyüüdi reaktsiooni spekter.

Saadud spektril (Joonis 7) puudusid esialgsete eksperimentide põhjal selles töös uuritud reaktsiooni vead – reaktsioon toimus mõistliku ajaga, neelduvuse muutus oli oluliselt suurem ning trend oli selge ja kergesti jälgitav. Selle reaktsiooni kasutamiseks aluste katalüütilise skaala loomiseks, oleks otstarbekas viia reaktsioon läbi THF keskkonnas. Kisanga *et al* töö põhjal võiks selline lahusti vahetus olla võimalik, kuigi esineb oht kõrvalsaaduste tekkeks. [29] See asjaolu vajab veel uurimist.

Teise võimalusena võib arvata, et töös kasutatud reaktsioon oleks ilmselt mõnevõrra paremini jälgitav, kui indooli asemel kasutada tugevamat kromofoori karbasool, millega oleksid spektri neelduvuse muutused suuremad.

Kui mainitud variandid siiski ei sobi, võib kaaluda ka eelnevalt kolmanda reaktsioonina esitatud difenüülatsüüleeni reaktsioon difenüülamiiniga, mis viiakse läbi 120 °C DMSO keskkonnas kasutades katalüsaatorina nt *t*-BuP₄(pyrr) alust. [28]

Mõni välja pakutud reaktsioonidest võiks pärast sarnaseid spektriomadusi uurivaid eksperimente osutada sobivaks mudelreaktsiooniks alusekatalüütilise skaala loomisel.

7 Kokkuvõte

Käesolev töö on osa suuremast eesmärgist koostada kiiruskonstantide põhjal kvantitatiivne alusekatalüütiline skaala, mille abil saaks võrrelda eri aluste katalüütilisi aktiivsusi. Üks osa selle skaala loomisest on sobiva mudelreaktsiooni leidmine. Käesolevas töös uuriti krotonitriili ja eri asendajatega substraadi – indooli ja 5-nitroindooli – vahelise alusekatalüütilise reaktsiooni sobivust mudelreaktsiooniks.

Töö käigus viidi läbi 21 mõõtmist kolme katalüsaatoriga $\text{PhP}_4(\text{pyrr})$, $\text{HN}=\text{P}_1(\text{imme})$ ja $t\text{-BuP}_4(\text{pyrr})$ ning reaktsioone monitooriti UV-Vis spektromeetriaga. Leiti kiiruskonstantide väärtused iga reaktsiooni jaoks ning hinnati kordusmõõtmiste kokkulangevust standardhälvete ja suhteliste standardhälvetega.

Spektrite ja kiiruskonstantide väärtuste põhjal anti hinnang uuritud reaktsiooni mudelreaktsiooniks sobivusele. Leiti, et uuritud reaktsiooni poolestusaeg oli oodatust pikem ning neelduvuse muutused on liiga väikesed, et võimaldada täpsete kiiruskonstantide arvutamist. Hinnati, et uuritud reaktsioonil esineb tõsiseid puudujääke mudelreaktsiooni nõuete täitmisel ning reaktsioon on raskesti kasutatav alusekatalüütilise skaala mudelreaktsioonina.

Lisaks toodi esile kolm edasist võimalikku reaktsiooni, mis võiksid vastata esitatud nõuetele ning viidi läbi ühe potentsiaalse reaktsiooni neeldumisspektri mõõtmised. Saadud spekter oli väga heade omadustega ning reaktsioon on tõenäoline mudelreaktsiooni kandidaat.

Kasutatud kirjandus

- [1] E. V. Anslyn ja D. A. Dougherty, *Modern physical organic chemistry*, University Science Books, 2006, pp. 356, 398-401, 441- 443, 490-492 507-511, 940.
- [2] T. Ishikawa, Toim., *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, Wiley, 2008, pp. 6,9.
- [3] U. Palm ja V. Past, *Füüsikaline keemia*, Tallinn: Valgus, 1974, p. 376.
- [4] G. O. Spessard ja G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Kolmas toim., 2010.
- [5] „The Essential Chemical Industry,“ University of York, [Vörgumaterjal]. Available: <http://www.essentialchemicalindustry.org/processes/catalysis-in-industry.html>. [Kasutatud 26 05 2017].
- [6] O. Loog, H. Timotheus ja J. Järv, *Orgaanilised polümeerid*, Tartu: Tartu Ülikooli Kirjastus, 2012, pp. 246-252.
- [7] T. E. o. E. Britannica, „Encyclopedia Britannica,“ 20 7 1998. [Vörgumaterjal]. Available: <https://www.britannica.com/science/acid-base-catalysis>. [Kasutatud 12 03 2017].
- [8] S. Jaan, R. Toomas, T. Sofja, K. Agnes, K. Ivari, H. Toiv, K. I. A ja L. Ivo, „Experimental Basicities of Superbasic Phosphonium Ylides and Phosphazenes,“ *J. Org. Chem.*, kd. 81, nr 17, pp. 7349-61, 2016.
- [9] T. Rodima, I. Kaljurand, A. Pihl, V. Mäemets, I. Leito ja 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,“ *J. Org. Chem.*, kd. 6, nr 67, p. 1873–1881, 2002.
- [10] P. D. C.-H. Tan, „Special Issue "Brønsted Base Catalysis in Organic Synthesis",“ MDPI AG; Molecules Editorial Office, 2015.
- [11] H. H. Gunes ja A. Okudan, „Characterization and dual functionalization of polystyrene with propionic anhydride and cyanate derivatives,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, kd. 130, nr 2, pp. 1351-1362, 2013.
- [12] C.-H. Liu, S.-A. Wang, M. W. Ruszczycky, H. Chen, K. Li, K. Murakami ja H.-w. Liu,

- „Studies of 1-Amino-2,2-difluorocyclopropane-1-carboxylic acid: Mechanism of decomposition and inhibition of 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid deaminase,“ *Org. Lett.*, kd. 17, nr 13, pp. 3342-3345, 2015.
- [13] C. Reichardt ja T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4. väljaanne toim., Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co., 2011, pp. 575-576.
- [14] J. N. Brønsted ja K. J. Pedersen, *Zeitschrift für Phys. Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, nr 108, pp. 185-235, 1924.
- [15] J. E. House, *Principles of Chemical Kinetics*, 2nd ed toim., Elsevier, 2007, pp. 20, 79-102, 185-186.
- [16] A. J. Kresge, „The Brønsted relation – recent developments,“ *Chem Soc Rev*, nr 4, pp. 475-503, 1973.
- [17] A. Fernández-Ramos, J. A. Miller, S. J. Klippenstein ja D. G. Truhlar, „Modeling the Kinetics of Bimolecular Reactions,“ *Chem. Rev.*, kd. 106, nr 11, p. 4518–4584, 2006.
- [18] H. Gunzler ja A. Williams, *Toim-d, Handbook of Analytical Techniques*, 2002 toim., Wiley-VCH, 2002.
- [19] P. Hore, *Nuclear Magnetic Resonance*, New York: Oxford Science Publications, 2011, pp. 1-5, 7-23.
- [20] A. Panasci, „LibreTexts,“ University of California, [Võrgumaterjal]. Available: https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Nuclear_Magnetic_Resonance/NMR%3A_Theory/Relaxation/NMR%3A_Kinetics. [Kasutatud 02 05 2017].
- [21] B. Kovacevic, D. Baric ja Z. B. Maksic, „Basicity of exceedingly strong non-ionic organic bases in acetonitrile -Verkade's superbases and some related phosphazenes,“ *New J. Chem*, kd. 28, nr 2, pp. 284-288, 2004.
- [22] A. A. Kolomeitsev, I. A. Koppel, T. Rodima, J. Barten, E. Lork, G.-V. Roesenthaler, I. Kaljurand, A. Kuett, I. Koppel, V. Maemets ja I. Leito, „Guanidinophosphazenes: Design, Synthesis, and Basicity in THF and in the Gas Phase,“ *J. Am. Chem. Soc.*, kd. 127, nr 50, pp. 17656-17666, 2005.
- [23] J. Saame, T. Rodima, S. Tshepelevitsh, A. Kütt, I. Kaljurand, T. Haljasorg, I. A. Koppel

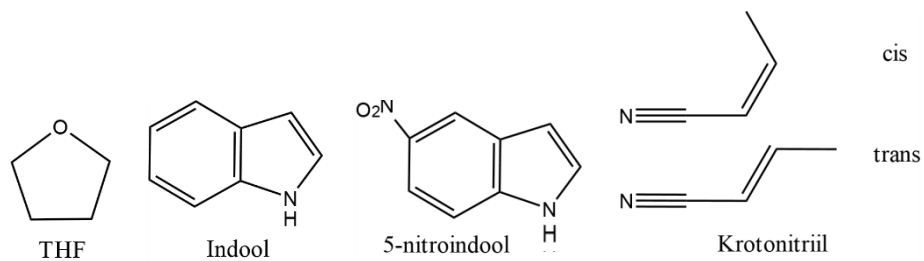
- ja I. Leito, „Experimental Basicities of Superbasic Phosphonium Ylides and Phosphazenes,“ *J. Org. Chem.*, kd. 81, nr 17, p. 7349–7361, 2016.
- [24] F. A. Kramer, „An analogy for the leveling effect in acid-base chemistry,“ *J Chem Educ*, kd. 83, nr 3, p. 275, Märts 1968.
- [25] E. D. Nasca ja T. H. Lambert, „Higher-Order Cyclopropenimine Superbases: Direct Neutral Bronsted Base Catalyzed Reactions with alpha-Aryl Esters,“ *J Am Chem Soc*, nr 137, p. 10250, 2015.
- [26] E. Balbuena ja J. Llorens, „Comparison of cis- and trans-crotonitrile effects in the rat reveals specificity in the neurotoxic properties of nitrile isomers,“ *Toxicol Appl Pharmacol*, nr 187, p. 89–100, 2003.
- [27] C. Kanazawa ja M. Terada, „Dichotomous Control of E/Z-Geometry in Intramolecular Cyclization of o-Alkynylbenzamide Derivatives Catalyzed by Organic Superbase P4-tBu in the presence/Absence of Water,“ *Chem. Asian. J.*, nr 4, pp. 1668-1672, 2009.
- [28] T. Imahori, C. Hori ja Y. Kondo, „Functionalization of Alkynes Catalyzed by t-Bu-P4 Base,“ *Adv. Synth. Catal.*, kd. 346, nr 9-10, p. 1090–1092, 2004.
- [29] P. Kisanga, P. Ilankumaran ja J. G. Verkade, „P(RNCH₂CH₂)₃N-Catalysed diastereoselective synthesis of oxazolines,“ *Tetrahedron Lett.*, pp. 6263-6266, 2001.
- [30] L. J. Peter Atkins, *Keemia alused : teekond teadmiste juurde*, Tartu: Tartu Ülikooli Kirjastus, 2012.
- [31] D. J. Nutt, S. Forshall, C. Bell, A. Rich, J. Sandford, J. Nash ja S. Argyropoulos, „Mechanisms of action of selective serotonin reuptake inhibitors in the treatment of psychiatric disorders,“ *Eur Neuropsychopharmacology*, kd. 9, nr 3, p. S81–S86, 1999.
- [32] A. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, 5th ed toim., 1948.
- [33] J. A. Riddick, W. B. Bunger ja T. K. Skano, *Organic Solvents: Physical properties and methods of purification*, 1986, pp. 75-76, 310, 583.
- [34] „The Chair of Analytical Chemistry,“ University of Tartu, [Võrgumaterjal]. Available: <http://analytical.chem.ut.ee/databases/pka-values/>. [Kasutatud 01 06 2017].
- [35] M. Khajeh, M. A. Bernstein ja G. A. Morrisa, „A simple flowcell for reaction monitoring by NMR,“ *Magn. Reson. Chem.*, nr 48, pp. 516-522, 2010.

Lisad

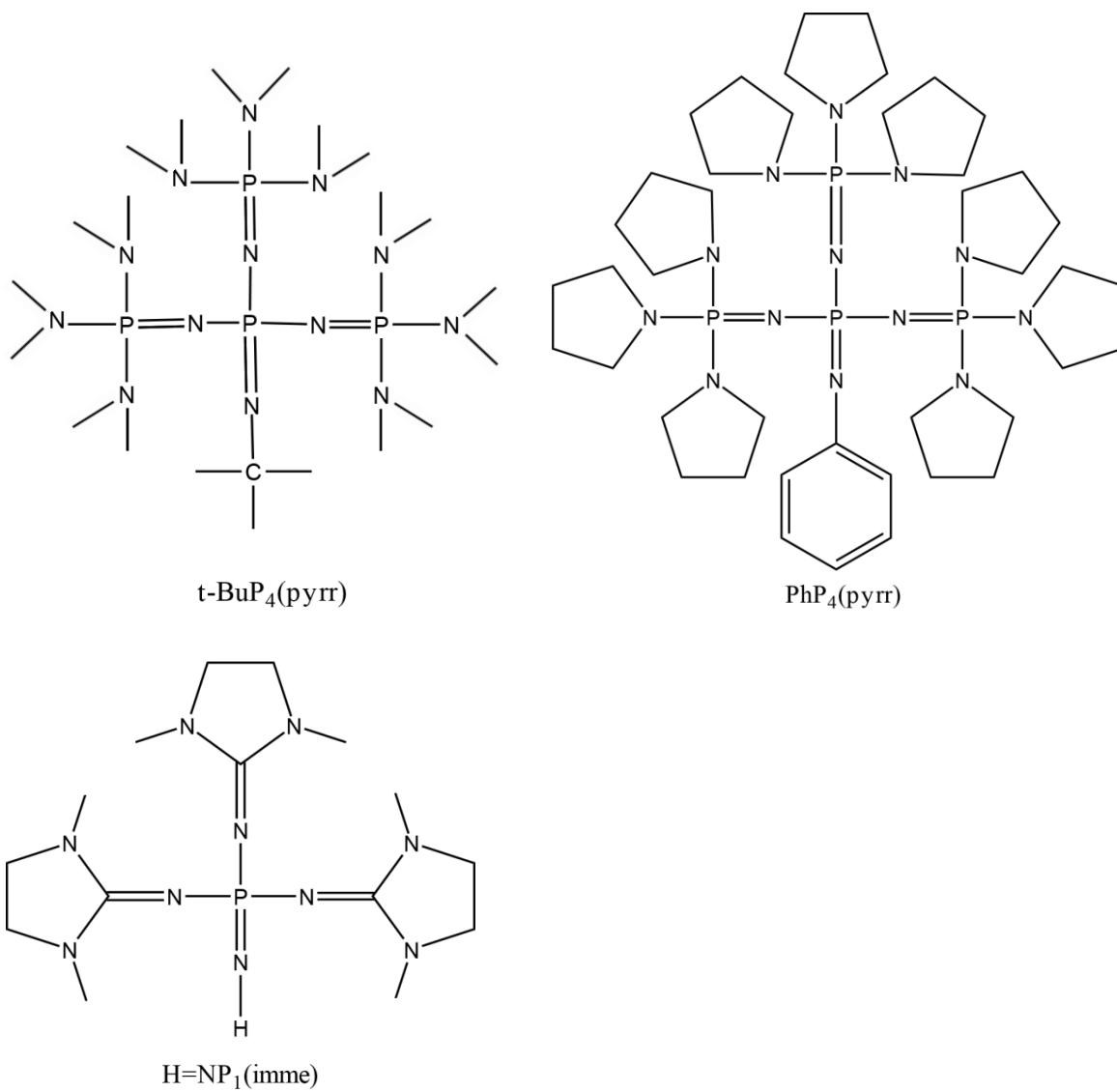
Lisa 1

Kasutatud ainete struktuurid

Solvent ja reagentid:

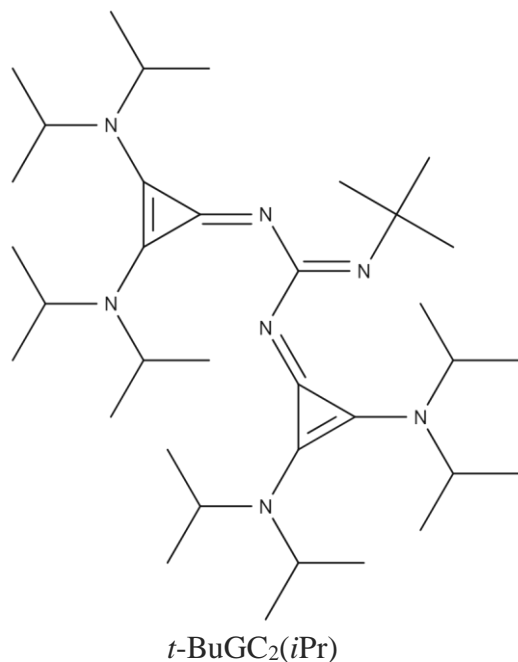


Katalüsaatorid:



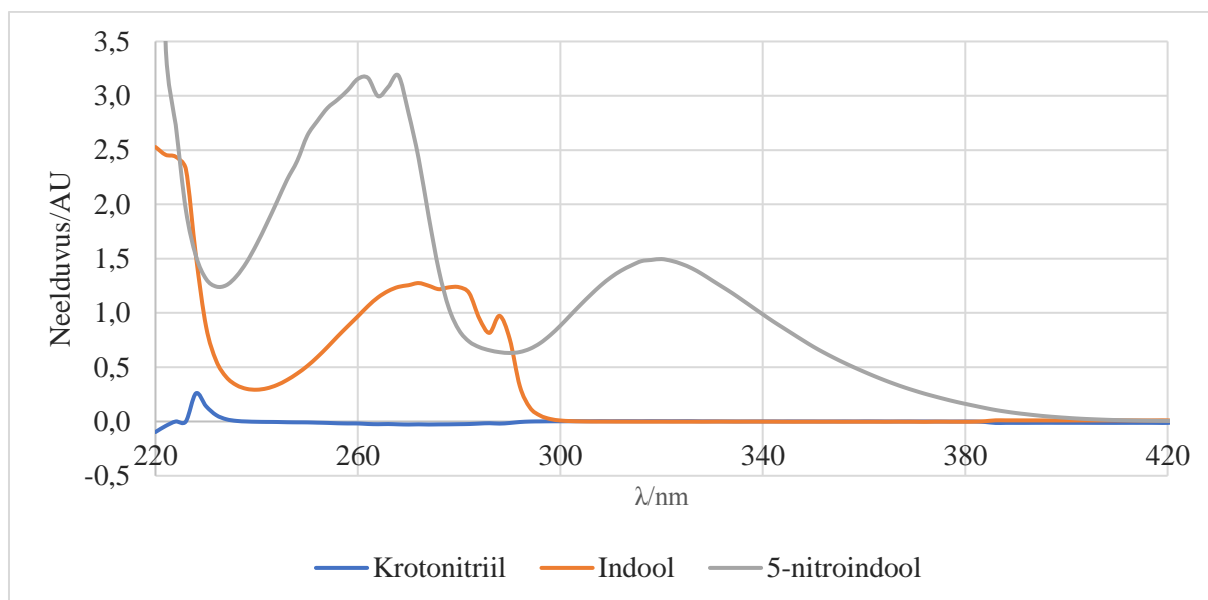
Lisa 2

Ühe guanidiini ja kahe tsüklopropeenimiini tuumaga superaluse $t\text{-BuGC}_2(i\text{Pr})$ struktuur. [25]



Lisa 3

Krotonitriili, indooli ja 5-nitroindooli neeldumisspektrid.



Joonis 8. $C(\text{krotonitriil}) = 0,001183M$; $C(\text{indool}) = 0,000180M$; $C(5\text{-nitroindool}) = 0,000172M$

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Annette Miller,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Superaluste katalüütilise skaala koostamiseks sobiva potentsiaalse mudelreaktsiooni uurimine“,

mille juhendajad on Karl Kaupmees ja Ivo Leito,

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu 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, **21.08.2017**