

## **2,6-Dimetoksütolueeni katalüütiline oksüdeerimine vedelfaasis**

Bakalaureusetöö

Üliõpilane: Martin Aman

Üliõpilaskood: 193431LAAB

Juhendaja: Estelle Silm

Keemia ja biotehnoloogia instituut, peaspetsialist

Õppekava: Rakenduskeemia ja geenitehnoloogia



# **The oxidation of 2,6-dimethoxytoluene in liquid phase**

Bachelor's thesis

Student: Martin Aman

Student code: 193431LAAB

Supervisor: Estelle Silm

Department of Chemistry and Biotechnology, Chief Officer

Study programme: Chemistry and Gene Technology

Tallinn 2024

Kinnitan, et olen koostanud antud lõputöö iseseisvalt ning seda ei ole kellegi teise poolt varem kaitsmisele esitatud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on töös viidatud.

Autor: Martin Aman

[allkiri ja kuupäev]

Töö vastab baklaureusetööle esitatud nõuetele.

Juhendaja: Estelle Silm

[allkiri ja kuupäev]

Töö on lubatud kaitsmisele.

Kaitsmiskomisjoni esimees: [nimi]

[allkiri ja kuupäev]

# Sisukord

Annotatsioon.....	5
Abstract .....	6
Lühendite ja terminite loetelu.....	7
Sissejuhatus.....	8
Kirjanduse ülevaade .....	9
KMnO <sub>4</sub> ja MnO <sub>2</sub> katalüsaatorina.....	9
Cr ja Mo kompleks.....	10
Mn(OAc) <sub>2</sub> , Co(OAc) <sub>2</sub> ja NaBr.....	11
Analüüsimeetodid .....	13
Õhukese kihi kromatograafia .....	13
Kolonnkromatograafia.....	13
Kapillaarelektroforees .....	14
Tuumamagnetresonantspektroskoopia.....	14
Praktiline osa .....	16
Mn(OAc) <sub>2</sub> ,Co(OAc) <sub>2</sub> ja NaBr .....	16
Cr ja Mo kompleks.....	18
KMnO <sub>4</sub> ja MnO <sub>2</sub> katalüsaatorina.....	19
Eksperimentaalne osa .....	21
2,6-dimetoksübensoehappe süntees kasutades Mn/Co/Br süsteemi .....	21
2,6-dimetoksübensoehappe süntees kasutades Cr/Mo kompleksi .....	21
2,6-dimetoksübensoehappe süntees kasutades KMnO <sub>4</sub> .....	22
Kokkuvõte.....	23
Tänuavaldused.....	24
Kasutatud kirjandus.....	25
Lisad.....	27
Lisa 1 Mn(OAc) <sub>2</sub> , Co(OAc) <sub>2</sub> ja NaBr parima saagisega reaktsiooni kapillaarelektroforeesi tulemus .....	27
Lisa 2 Mn(OAc) <sub>2</sub> , Co(OAc) <sub>2</sub> ja NaBr halvema saagisega reaktsiooni kapillaarelektroforeesi tulemus.....	28
Lisa 3 Mn(OAc) <sub>2</sub> , Co(OAc) <sub>2</sub> ja NaBr reaktsioonis saadud 2,6-dimetoksübensoehappe tuumamagnetresonantsi spektri võrdlus standardiga .....	29
Lisa 4 Lihtlitsents .....	30

## Annotatsioon

Antud töös uuriti reaktsioone 2,6-dimetoksübensoehappe saamiseks. Praktiline osa oli teostatud laboris, mis uurib kerogeeni oksüdeerimist. Tööstuskeemia laboris uuritakse uusi võimalusi töödeldada kerogeeni, et saada temast väärtkemikaale. Kuna kerogeenil on mahukas ja varieeruv keemiline valem, võeti katseteks mudelühend. Antud töös valitud mudelühend oli 2,6-dimetoksütolueen ja eesmärgiks oli leida katalüsaator või katalüsaatorite süsteem, mille toimel on võimalik teda oksüdeerida 2,6-dimetoksübensoehappeni parima saagisega. Parim tulemus saadi  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  ja  $\text{NaBr}$  katalüsaatorite süsteemiga reaktsioonis, mis oli läbiviidud rõhureaktoris. Pehmete tingimuste all katsetati ka  $(\text{NH}_4)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{KMnO}_4$  ning normaaltingimustel  $\text{MnO}_2$ .

Reaktsiooni analüüsiks kõige sagedamini kasutati õhukese kihi kromatograafiat, kus eluentsüsteemiks võeti DCM ja PE lahus 1:1, kuhu oli lisatud 2-3 tilka äädikhapet. Reaktsiooni saagise määramiseks kasutati kapillaarelektroforeesi. Üleoksideerimise kontrollimiseks võeti rõhureaktorist gaasiproove ning TMR abil kontrolliti saadud aine struktuur.

Produkti puhastamiseks kasutati ekstraheerimist või kolonnkromatograafiat ja lahusti eraldamiseks pöördaurustit.

Kõige parem eraldatud saagis oli 61%, mis oli saadud  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  ja  $\text{NaBr}$  katalüsaatorite seguga rõhureaktoris. Sünteetilise õhu rõhk antud katsel oli 40 bar, temperatuur  $140^\circ\text{C}$  ning reaktsioon kestis 4 tundi. Toorprodukt puhastati kolonnkromatograafiaga.

## Abstract

In this work reactions for obtaining 2,6-dimethoxybenzoic acid were studied. The practical part was carried out in a laboratory that studies the oxidation of kerogen under high pressure. In the laboratory of industrial chemistry, new ways of processing kerogen are being studied to obtain valuable chemicals from it. Because kerogen has a massive and variable chemical formula, a model compound was used for the experiments. The model compound chosen in this work was 2,6-dimethoxytoluene and the main goal was to find a catalyst, or a system of catalysts, which can oxidize it to 2,6-dimethoxybenzoic acid with the best yield. The best result was obtained in the reaction with the  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  and  $\text{NaBr}$  catalyst system, and was carried out in a pressure reactor. Few other chemicals were tested, such as  $(\text{NH}_4)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{KMnO}_4$  both under soft conditions and  $\text{MnO}_2$  was studied under normal conditions.

For reaction analysis, thin layer chromatography was the most often used method. Eluent for analysis was prepared from DCM and PE 1:1 with 2-3 drops of acetic acid. Quantitative analysis was mainly carried out using capillary electrophoresis. Gas samples were taken from the pressure reactor to check for overoxidation and NMR was used to confirm the structure of the material obtained.

Extraction or column chromatography was used to purify the product and a rotary evaporator was used to remove the solvent.

The best isolated yield was 61%, which was obtained with a mixture of  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  and  $\text{NaBr}$  catalysts in a pressure reactor. The pressure of synthetic air in this experiment was 40 bar, the temperature was  $140^\circ\text{C}$  and the reaction lasted 4 hours. The crude product was purified using column chromatography.

## Lühendite ja terminite loetelu

DCM – diklorometaan

Ekv - ekvivalent

KE – kapillaarelektroforees

Normaaltingimused - 25°C, 1 atm

PE – petrooleeter

Sünteesiline õhk – 70,5% N<sub>2</sub> + 20,5% O<sub>2</sub>

TMR – tuumamagnetresonants

ÕKK – õhukese kihi kromatograafia

## Sissejuhatus

Põlevkivitööstusest sai 2018. aastal riik 122 miljonit eurot ning üldine müügitulu oli ligi 772 miljonit eurot. Võib öelda, et põlevkivi on üks tähtsamatest maavaradest Eestis. Praeguseks hetkeks tema põhiline kasutus on kütusena, kuigi kõrvalproduktina tekib ka fenoolvesi. Vaatamata sellele, et fenoolvesi on ka tähelepanu väärt, antud töö oli teostatud laboris, kus uuritakse võimalusi põlevkivist saada ka teisi väärtkemikaale. Kerogeen, mis on põlevkivi orgaaniline osa, on suur ja keeruline orgaaniline molekul, millega on raske töötada. Tavaliselt katseteks võetakse mudelühend ning selles töös mudelühendiks oli valitud 2,6-dimetoksütolueen.

Käesoleva töö põhieesmärgiks oli leida katalüsaator või nende süsteem, mille abil oleks võimalik oksüdeerida 2,6-dimetoksütolueeni õhu või hapniku juuresolekul 2,6-dimetoksübensoehappeni ning seejärel optimeerida seda reaktsiooni. Põhiliselt otsiti välja katalüütilisi reaktsioone, mille abil saab tolueeni või ksüleeni oksüdeerida bensoehappeni ja seejärel prooviti neid läbi viia 2,6-dimetoksütolueeniga. Antud töö aitab teha selgeks, kas on võimalik leida uut kasutust kerogeeni jaoks, kuigi selleks, et teha järeldusi tuleb uurida reaktsioone ka teiste mudelühenditega ning seejärel kerogeeniga.

Töös katsetati sellised katalüsaatoreid nagu:  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  ja  $\text{NaBr}$  segu  $(\text{NH}_4)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]$ ;  $\text{MnO}_2$  ja oksüdeerijat  $\text{KMnO}_4$ . Katsed viidi läbi erinevate tingimuste all ning mõned reaktsioonid olid läbi viidud rõhureaktoris.

Kvalitatiivse analüüsi põhimeetodiks oli ÖKK (õhukese kihi kromatograafia), kus kasutati ilmutamiseks aniisaldehyüdi või bromokresooli. Produkti saagise määramiseks kasutati kapillaarelektroforeesi ning aine puhastamiseks katsetati kolonnkromatograafiat, ekstraheerimist ja sadestamist.



# Kirjanduse ülevaade

## KMnO<sub>4</sub> ja MnO<sub>2</sub> katalüsaatorina

KMnO<sub>4</sub> on kõige sagedamini kasutatav oksüdeerija orgaaniliste ühendite jaoks, mida võib leida laboris. Tavaliselt orgaaniliste ainete oksüdeerimiseks viiakse reaktsioon läbi aluselises või neutraalses keskkonnas, kuigi parema oksüdeeriva toime omab permanganaat happelises keskkonnas. Happelises keskkonnas permanganaat muutub mangaani soolaks (Reaktsioon 1) ning ilma hapustamiseta tekib mangaandioksiid ja keskkond muutub aluseliseks tänu KOH-le (Reaktsioon 2). Seetõttu, juhul kui on vaja reaktsiooni läbi viia aluselises keskkonnas, alust lisada pole vaja.<sup>1</sup>

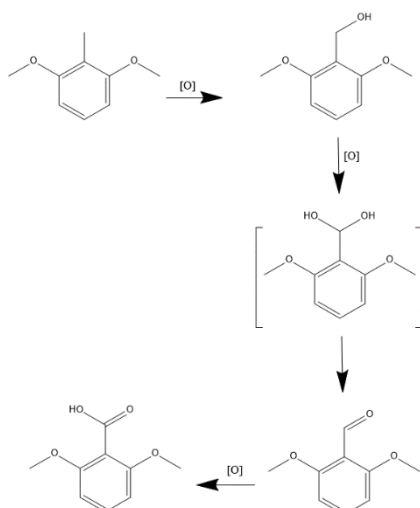


Reaktsioon 1 Permanganaat happelises keskkonnas

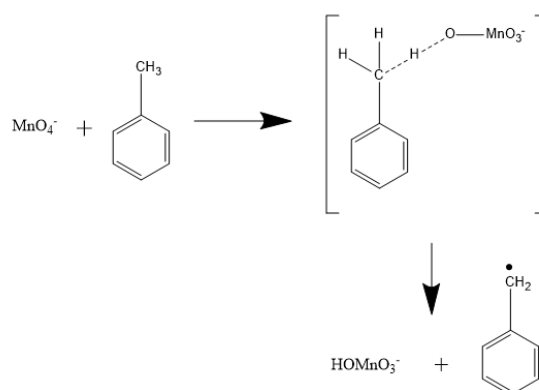


Reaktsioon 2 Permanganaat neutraalses keskkonnas

KMnO<sub>4</sub> oksüdeerimise toimele on mitu erinevat seletust, kuid kõige tavalisem seletus on radikaali teke. Tavapärasem 2,6-dimetoksütolueeni oksüdeerimise rada pannakse kirja vormis, kus 2,6-dimetoksütolueenist tekib oksüdeerimise käigus 2,6-dimetoksübensüülalkohol ja läbi dioolse vaheühendi saab temast 2,6-dimetoksübensaldehüüd, mis seejärel muutub oksüdeerivates tingimustes 2,6-dimetoksübensoehappeks (Skeem 1).<sup>14</sup> Tolueeni oksüdeerimise mehhanism permanganaadiga on täpsemini uuritud. Tolueeni oksüdeerimine algab vaheühendiga, kus uus nõrk side tekib MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> iooni ja tolueeni vesiniku vahel ning seejärel liitub vesinik MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>iooniga, tekitades tolueeni radikaali (Skeem 2). Sarnane käitumine võib juhtuda 2,6-dimetoksütolueeniga.<sup>2</sup>



Skeem 1 2,6-dimetoksütolueeni oksüdeerimine 2,6-dimetoksübensoehappeni



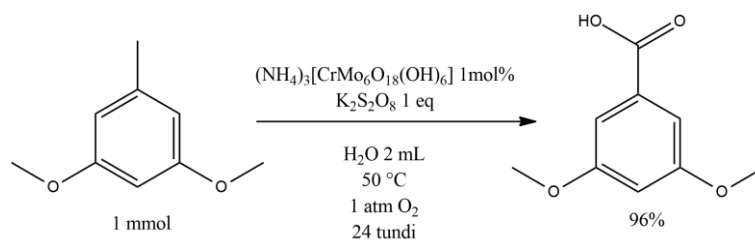
Skeem 2 Radikaali moodustamine permanganaadi abil

Teoreetiliselt ühe mooli tolueni oksüdeerimiseks on vaja võtta 2 mooli permanganaati.<sup>9</sup> Selleks, et reaktsiooni tulemusena saada bensoehapet, tuleb reaktsioon läbi viia 60-70°C juures. Madalamatel temperatuuridel tekib põhiproduktina bensaldehüüd.<sup>10</sup> Praktiliselt võib permanganaati kuluda palju rohkem, kuna isegi temperatuuri kohta käsiraamatutes soovitatakse reaktsioonisegu soojendada keemiseni ning antud töös uuritav aine on toluenist üsna erinev.<sup>1</sup> Antud tingimustel on saagis 70-80% teoreetilisest, kuid optimaalsed tingimused 2,6-dimetokstoluenei jaoks võivad erineda.

Mangaandioksiid, nagu V ja VI rühmade metallide oksiidid, omab katalüütilisi omadusi.<sup>4</sup> Tema juuresolekul, hapniku ja happe juuresolekul kõrgel temperatuuril oksüdeerub toluen bensaldehüüdiks.<sup>3</sup> Vaatamata sellele, et MnO<sub>2</sub> käitub katalüsaatorina, suurt saagist meid huvitava reaktsiooni puhul tõenäoliselt ta ei anna, kuna kirjanduses mangaandioksiidi kasutakse tavaliselt bensaldehüüdi saamiseks aurufaasis ning juhul kui reaktsiooni viia läbi vedelfaasis, õhk 1 atm, siis saagis ei ületa 5%.<sup>3</sup>

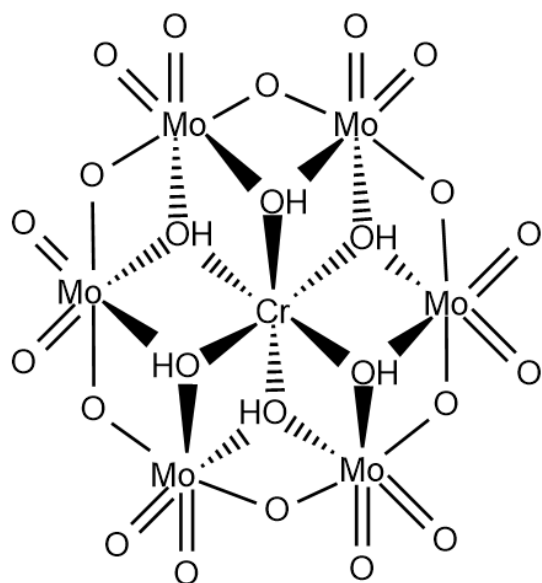
## Cr ja Mo kompleks

(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CrMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>] on suhteliselt uus katalüsaator, mis annab häid tulemusi metüülareenide oksüdeerimisel koos K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> hapniku juuresolekul (Skeem 3).<sup>5</sup>

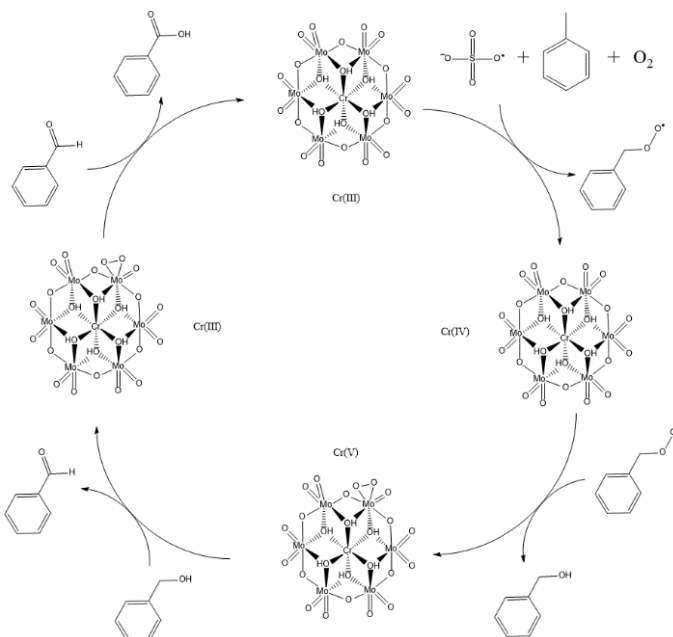


Skeem 3 3,5-dimetokstoluenei oksüdeerimisreaktsioon katalüsaatoriga (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CrMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>]

Katalüsaatori struktuur vastavalt kirjandusele on esitatud Joonisel 1.<sup>5</sup> Antud reaktsiooni ei ole veel piisavalt uuritud, kuigi kirjanduses pakutud mehhanism alustas reaktsiooni sellest, et Cr(III)Mo redutseeris persulfaati ja ise oli oksüdeeritud kuni Cr(IV)Mo. Saadud sulfaatradikaalanioon reageerib toluooliga ning seejärel molekulaarse hapnikuga, tekitades bensüülperoksiidradikaali. Edasi katalüsaator redutseerib vaba radikaali bensüülalkooliks ning saadud peroksüdeeritud Cr(V)Mo redutseerub Cr(III)Mo ja bensüülalkool oksüdeerub bensaldehüüdiks. Saadud peroksüdeeritud Cr(III)Mo võib oksüdeerida bensaldehüüdi bensoehappeks.<sup>5</sup> Katalüüsitsükkel on esitatud lihtsustatud vormis Skeemil 4.



Joonis 1  $[CrMo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$  struktuur



Skeem 4 Toluoli oksüdeerimine  $(NH_4)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]$  ja  $K_2S_2O_8$  reaktiividega

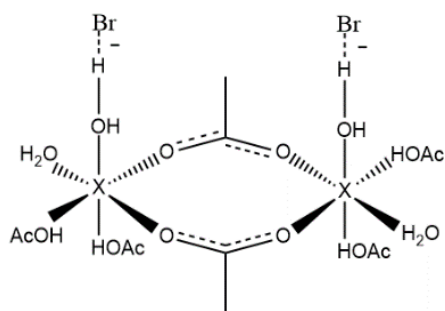
Antud reaktsioon töötab puhta hapniku juuresolekul ning vajalik rõhk on ainult 1 atm, ning kuna lahustiks on vesi ja katalüsaator on teoreetiliselt taaskasutatav, pakub antud reaktsioon huvi oma vähese saastatuse poolest.

Reaktsiooni läbiviimiseks on vaja 1 mol%  $(NH_4)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]$ , 1 ekv.  $K_2S_2O_8$ ,  $O_2$  1 atm ning lahustiks kasutatakse vett. Reaktsiooni aeg peab olema vähemalt 24 tundi ja vajab konstantset temperatuuri  $50^\circ C$ .<sup>5</sup>

## Mn(OAc)<sub>2</sub>, Co(OAc)<sub>2</sub> ja NaBr

Kuna Co ja Mn on võimeliselt suhteliselt kergesti loovutama elektrone, ehk oksüdeeruda, näitab Mn(OAc)<sub>2</sub>, Co(OAc)<sub>2</sub> ja NaBr segu häid tulemusi erinevate ksüleenide oksüdeerimisel.

Reaktsiooni mehhanism on sarnane, nagu oli eelnevalt seletatud Cr(III)Mo kompleksiga, kus redoksmehhanismis osalevad mangaani ja koobalti atsetaadid ja prooton aktseptorina esineb Br<sup>-</sup>. Reaktsiooni viiakse läbi vähemalt 90% äädikhappe lahuses, tänu millele Mn(OAc)<sub>2</sub>, Co(OAc)<sub>2</sub> ja NaBr on võimelised moodustama kompleksi, mille struktuur on esitatud Joonisel 2.<sup>6</sup>



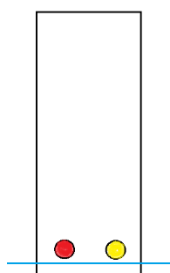
Joonis 2 Tõenäoline Co/Mn/Br katalüsaatori kompleks äädikhappes  
 $X = \text{Co(II)}, \text{Co(III)}, \text{Mn(II)}, \text{Mn(III)}$

Optimaalsed kontsentratsioonid kirjanduse järgi on teada p-ksüleeni jaoks, kus Co/Mn/Br segu jaoks väidetakse, et Co/Mn on vaja võtta 5/1, ning Co/Mn/Zr/Br segu jaoks peab suhe olema 1/1.<sup>6</sup> Vaatamata sellele, peaspetsialist Estelle Silma varem teostatud katsed 3,5-dimetoksütolueeniga näitasid, et Co/Mn suhe 1/1,4 on optimaalsem. Seetõttu antud töös kasutatakse 1/1,4 katalüsaatorite suhet.

## Analüüsimeetodid

### Õhukese kihi kromatograafia

Antud töös kasutati ÕKK kvalitatiivse analüüsi jaoks, kuna meetod annab kiire vastuse ning on oma olemuselt lihtsasti teostatav. Analüüsimeetod põhineb ainete polaarsusel ja lahustuvusel erinevates solventides. Analüüsi jaoks kasutatakse alumiiniumplaate, mis on kaetud silikageeliga ning eluentsüsteemi. Plaadi peale pannakse mõni tilk huvipakkuvat lahust ja kõrvale paar tilka ainet, millega on vaja tulemust võrrelda, ehk näiteks reaktsiooni toorsegu ja lähteaine või produkti standardlahus. Seejärel plaat asetatakse lahustisse nii, et kohad, kuhu reagent oli lisatud, oleksid kõrgemal kui lahustinivoo (Joonis 3). Silikageel on iseenesest polaarne molekul, seetõttu normaalfaasi ÕKK jaoks on vaja valida apolaarsemat eluenti või eluentsüsteemi. Polaarsemad ained hakkavad liikuma antud süsteemis aeglasemalt ja apolaarsemad kiiremini. Juhul, kui uuritavas segus esineb hape, tuleb lisada eluentsüsteemi hapet, et uuritav hape hakkaks liikuma paremini.<sup>13</sup> Siis kui terve plaat on märjaks saanud, saab tulemust kontrollida UV lambi all, juhul kui uuritavad ained neelavad UV valgust, (Joonis 4) ja ilmutit kasutades.



Joonis 3 Plaat asetatud solvendi sisse, punane ja kollane täpp näitab uuritavaid lahuseid



Joonis 4 Plaat UV lambi all. Normaalfraasi puhul, punane on polaarsem aine, kollane apolaarsem aine

Käesolevas töös kasutatud eluent koosnes DCM (diklorometaan) ja PE (petrooleeter) suhtega 1:1, kuhu oli lisatud paar tilka äädikhapet. Saadud solvent on suhteliselt apolaarne ning reaktsiooni produkt on polaarne. Kuna produkt on hape, eeldatakse, et produkt ei liigu eriti kiiresti antud eluentsüsteemis ja jääb pigem plaadi alumisse ossa. Tavaliselt täpsema tulemuse saamiseks kasutati standardlahuseid võrdlemiseks. Ilmutamiseks kasutati aniisaldehyüdi või bromokresooli, kuna antud töös uuritavas segus võisid esineda nii happed kui ka aldehyüdid.

### Kolonnkromatograafia

Kolonnkromatograafia on kromatograafia meetod, kus vedelfaasis jaotuvad ained uuritavas segus polaarsuse järgi. Uuritav lahus sisestatakse täidetud kolonni ning seejärel masin laseb läbi kolonni eluenti. Võib kasutada isokraatset või gradientelueerimist. Pärast kolonni läbimist, saadud lahus läbib UV detektori ning seejärel kogutakse erinevad fraktsioonid.

Sarnaseid asendatud areene on kirjanduses kogutud lainepikkustel 280 või 300 nm ning seetõttu uurimiseks detekteeriti fraktsioone neelduvuse järgi kahel lainepikkustel 254 ja 280 nm.<sup>7,8</sup> Kasutati gradientelueerimist, kus esmane eluent oli diklorometaan, ning elueerimise käigus lisati etüülatsetaati 0%-3%-10%. Lahusti mahtkuluks võeti 75 ml/min. Kolonni täideti silikageeliga 0,063-0,200 mm massiga 64,5 g.

## Kapillaarelektroforees

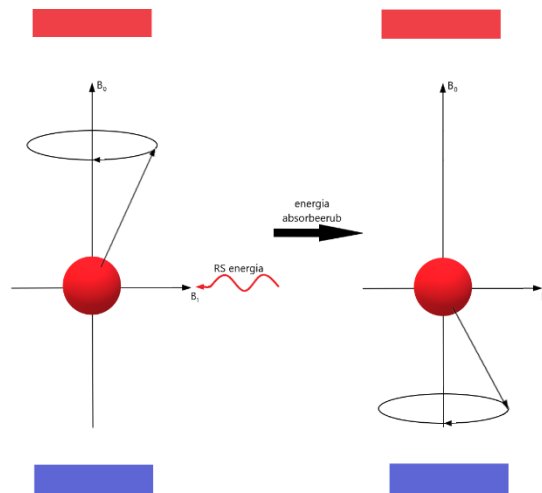
Peamiseks kvalitatiivse analüüsi meetodiks oli kapillaarelektroforees, mis oli teostatud doktorant-nooremteaduri Kati Muldma poolt. Analüüsimeetod põhineb uuritavate ainete massi ja laengu erinevusel. Ained eraldatakse oma laengu ja suuruse järgi. Analüüsi käigus uuritav segu viiakse koos eluendiga väikese diameetriga kapillaari, mis on tavaliselt seest kaetud silikageeliga. Läbi eluendi jookseb pidev elektrivool, mille tõttu ained liiguvad erineva kiirusega, sõltuvalt oma suurusest ja laengust.

## Tuumamagnetresonantsspektroskoopia

TMR (tuumamagnetresonants) meetod oli kasutatud selleks, et kinnitada saadud produkti struktuur. Tuumamagnetresonantsspektroskoopia on üks parimatest meetoditest kvalitatiivse analüüsi jaoks. Käesolevas töös kasutati seda meetodit reaktsiooni produkti kontrollimiseks, kus katalüsaatoritena esinesid  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  ja NaBr, kuna kasutades antud reaktiive saavutati parim saagis ning oli tähtis teada saadud aine täpne struktuur.

Analüüsi meetod põhineb  $^1\text{H}$  töötlemisel püsivas magnetväljas radiosagedusliku impulsiga. TMR meetodiga saab uurida tuumasid, mille spinn ei ole võrdne nulliga. Tihti mõõdetakse selliseid isotoope nagu  $^{13}\text{C}$  või  $^{19}\text{F}$ . Lihtsustatud vormis võib kirjeldada TMR vastavalt, kuna vesiniku prooton omab positiivset laengut ja keerleb tänu oma spinnile, temal tekib oma magnetväli. Normaalsel tingimustel prooton positioneerub ennast kõige soodsama energiaga asendisse. Juhul, kui ta satub välisesse magnetvälja, hakkab ta käituma nagu kompass magnetväljas, orienteerudes ennast vastavalt. Rakendatud magnetväli võib koordineerida prootoni nii madalama energiaga positsiooni kui ka kõrgemaga.

Saadud süsteemile võib rakendada raadiosagedusliku välja ning juhul kui tema sagedus võrdub pretsessiooni nurksagedusega, saab ta indutseerida üleminekut energiavoode vahel (Joonis 5). Sellisel juhul prooton neelab energiat, mis oli saadud raadiosagedusliku impulsi kaudu ning läheb näiteks madalama energia olekust kõrgema energia olekusse, ehk tema  $\alpha$  spinn muutub  $\beta$  spinniks. Pärast impulsi rakendamist, prooton hakkab taastuma esialgsesse olekusse, eraldades raadiosagedusliku energiat, mida võib lugeda. Seda nimetataksegi resonantsiks.



Joonis 5 Prooton interakteerub raadiosagedusliku impulsiga,  $B_0$  – väline magnetväli,  $B_1$  – raadiosageduslik väli

Sõltuvalt sellest, millises keemilises keskkonnas asub prooton, hakkab erinema sagedus, mida masin detekteerib. Varjestatud prootonid, ehk prootonid mille juures on suhteliselt palju elektrone, resoneerivad madalamatel sagedustel. Sellistel prootonitel esineb oma lokaalne magnetväli, mis tekib elektronide liikumisest ümber tuuma.

Antud töös kasutati TMR lihtsustatud vormis, ehk saadud spektreid ei interpreteeritud, vaid lihtsalt võrreldi 2,6-dimetoksübensoehappe spektritega.

## Praktiline osa

### Mn(OAc)<sub>2</sub>, Co(OAc)<sub>2</sub> ja NaBr

Mn(OAc)<sub>2</sub>, Co(OAc)<sub>2</sub> ja NaBr katalüsaatoritega viidi läbi 9 reaktsiooni rõhureaktoris, kus katseti erinevad katalüsaatorite koguseid, tingimusi ning puhastamismeetodeid (**Error! Reference source not found.**). Mn(OAc)<sub>2</sub> ja Co(OAc)<sub>2</sub> saamiseks kasutati nende tetrahüdraate. Parima saagisega reaktsioon on näidatud Skeemil 4.

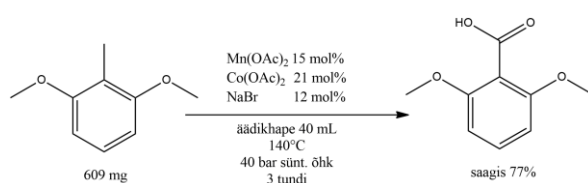
Kõige parema saagise enne puhastamist andis reaktsioon 140°C juures, sünteetilise õhu (70,5% N<sub>2</sub> + 20,5% O<sub>2</sub>) rõhuga 40 bar ning mis kestis 3 tundi (Tabel 1, rida 8). Reaktsiooni saagise määramiseks kasutati kapillaarelektroforeesi (Lisa 1).

Tabel 1 Reaktsiooni tingimused ja saagised

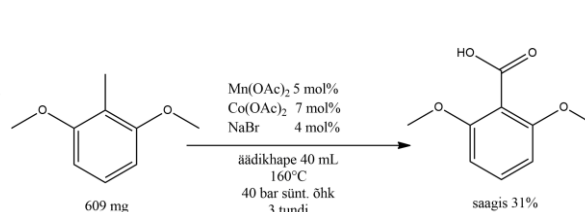
Reaktsioon <sup>a</sup>	Mn(OAc) <sub>2</sub> (mol%)	Co(OAc) <sub>2</sub> (mol%)	NaBr (mol%)	Temp (°C)	Aeg (tund)	Saagis <sup>b</sup> (%)	Saagis <sup>c</sup> (%)
1	5	7	4	160	3	31	-
2	10	14	8	140	3	67	-
3	10	14	8	140	4	65	-
4	15	21	12	140	3	76	23
5	20	28	16	140	3	71	0
6	5	7	4	160	3	36	-
7	15	21	12	140	3	68	20
8	15	21	12	140	3	77	61
9	15	21	12	140	3	73	-

<sup>a</sup>2,6-dimetoksütolueeni 609 mg (4 mmol), äädikhape 40 mL, sünteetilise õhu atmosfääris, 40 bar; <sup>b</sup>määratud kapillaarelektroforeesiga reaktsioonisegust; <sup>c</sup>isoleeritud saagis.

Madalaima saagise andis reaktsioon 160°C juures, sünteetilise õhu rõhuga 40 bar ja reaktsioonijaga 3 tundi (Skeem 5). Saavutatud saagis oli 31% enne puhastamist ning reaktsioonis kasutatud reagentide kogused on näidatud Tabelis 1, reas 1. Reaktsiooni saagise määramiseks kasutati kapillaarelektroforeesi (Lisa 2).



Skeem 4 Reaktsioon saagisega 77%



Skeem 5 Reaktsioon saagisega 31%

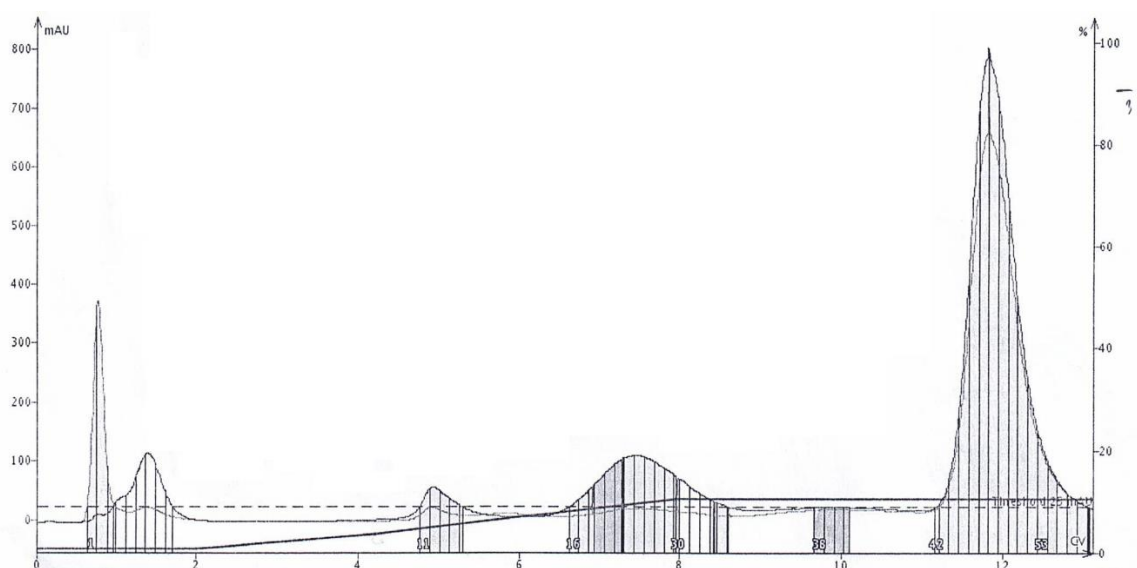
Produktide segu oli viskoosne ja mustajaspruuni värvi. Esmane lahendus produkti puhastamiseks oli ekstraheerimine. Ekstraheerimiseks valiti vesi ja DCM. Eeldati, et 2,6-dimetoksübensoehape jääb DCM-i, kust teda võib kuivatada kasutades pöördaurutit, ja muu anorgaanika jääks vette. Kuigi



vaatamata sellele, et mitu korda teostati ekstraheermist, ÕKK näitas, et produkt oli nii vees kui ka DCM-is. Kogu produkti ei olnud võimalik orgaanilisse kihti saada. DCM ja vee piirile oli tekkinud valge sade, mis ei kadunud. Seejärel prooviti produkt muuta soolaks, lisades orgaanilisse faasi küllastatud NaHCO<sub>3</sub> vesilahust. Siis pärast ekstraheermist ÕKK näitas, et DCM-is produkti enam ei ole. Seejärel saadud vesifaasi lisati 1M HCl vesilahust, et sadestada välja 2,6-dimetoksübensoehape. Pöördaurutis sade kuivatati ning sade oli oranžikas, kuigi kirjanduse järgi peaks ta olema beežikas, ehk täielikult puhastada produkti sellise meetodiga ei saa. Isegi kui eeldada, et sade on puhas 2,6-dimetoksübensoehape, siis pärast puhastamist parim saagis sellise meetodiga oli 23%. Tõenäoliselt suur osa produktist kogunes ekstraheermise käigus solventide piirile ja ei lahustunud täielikult vees ega DCM-is, on võimalus, et see oli reageerimata lähteaine või kõrvalprodukt.

Juhul kui enne ekstraheermist reaktsioonisegu hapustati, et produkt oleks vaba happena DCM-is, ning korrati ekstraheermist nagu oli kirjeldatud varem, oli saagis veelgi väiksem.

Kolonnkromatograafia puhul, pärast kolonni läbimist ja kuivatamist pöördaurutis, oli sade peaaegu puhas valge. Pärast kolonnimist oli saagis 61%. Edasi on toodud kromatogramm, kus on näha kogutud fraktsioonid 42-57 ning eelnevad piigid võivad olla kas reageerimata lähteaine või kõrvalproduktid (Pilt 1). Antud töö raames kõrvalprodukte ei identifitseeritud. Pildil on näha eluentide kogused protsentides, kus solvent A on DCM ja B on etüülatsetaat ning etüülatsetaati kogust kontrolliti käsitsi, jälgides graafiku järgi muutusi.



#### Gradient

	SolventsMix		Length (CV)	
Equil.	A/B	0%	1.1	flowrate 75 ml/min
1	A/B	0%	2.0	
2	A/B	0% - 3%	2.1	
3	A/B	3% - 10%	3.7	Edit on the fly
4	A/B	10%	5.1	Isocratic Hold Enabled
5	A/B	10%	0.0	Edit on the fly

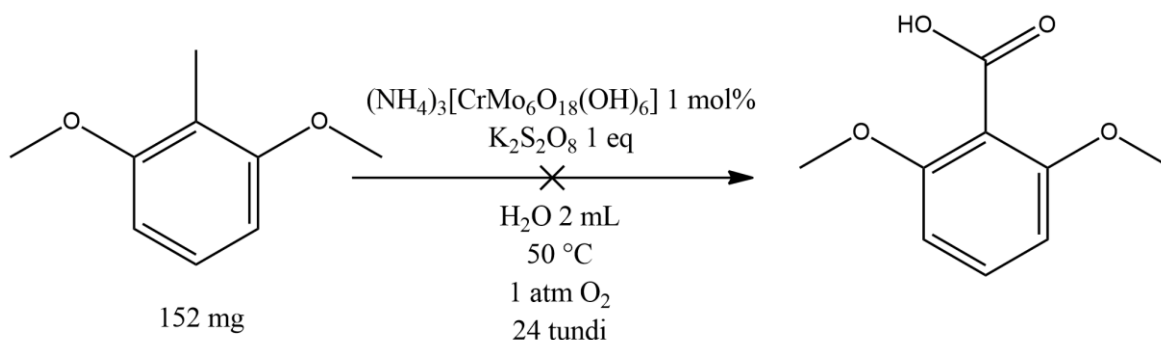
Pilt 1 Kromatogramm reaktsiooni segu puhastamisest

TMR tulemused võrreldi standardiga, võrdlus on toodud Lisa 3, kus 1. spekter on reaktsioonis saadud 2,6-dimetoksubensoehape ja 2. spekter on standard.

Antud reaktsiooni esialgne madal saagis võis olla tingitud liiga kõrgest temperatuurist ja veel tõenäolisemalt madalast katalüsaatorite kogusest. Reaktsiooni aja tõstmine ei parandanud saagist, seetõttu jätkati optimeerimist reaktsioonijaga 3 tundi. Reaktsioonijaa vähendamine suure tõenäosusega saagise kasvu ei anna, kuna ÖKK järgi osa lähtainest isegi 4 tunni jooksul oli reageerimata. Samas gaasiproovide järgi olulist erinevust CO<sub>2</sub> ja CO sisalduses 3 ja 4 tundide vahel ei olnud, nii et võib rääkida sellest, et reaktsiooni aja vähendamine ei aita vältida üleoksüdeerimist. Rääkides katalüsaatorite kogusest, optimaalne variant oli Mn(OAc)<sub>2</sub> 15 mol%, Co(OAc)<sub>2</sub> 21 mol% ja NaBr 12 mol% ning koguste tõstmine ei andnud märkimisväärset kasvu samade tingimuste all.

## Cr ja Mo kompleks

Antud reaktsioonitingimused ei vaja rõhureaktorit, kuigi võrreldes eelneva reaktsiooniga kasutatakse sünteetilise õhu asemel puhast hapnikku. Reaktsioon viiakse läbi 1 atm hapniku atmosfääris, 50°C ning 24-26 tundi. Reaktsiooni viidi läbi ümarkolvis, soojendades pliidi peal. Hapniku jaoks kasutati 2 õhupalli, et vähendada lekkimisvõimalust. Reagentide kogused olid võetud vastavalt 1 mol lähtainet, 1 mol% (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CrMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>] ja 1 ekv (ekvivalent) K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ning lahustiks oli vesi (Skeem 6). Reaktsiooni tulemusena oli seintele tekkinud valge sade ning reaktsioonisegu muutus helekollaseks. ÖKK järgi sade, mis tekkis seintele ja oli eraldatud hiljem ekstraheerimise ja pesemisega, oli siiski 2,6-dimetoksütolueen ehk reageerimata lähtaine. Antud reaktsiooni käigus jäi rohkem kui 80% lähtainest reageerimata.



Skeem 6 Reaktsioonitingimused (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[CrMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>] katalüsaatori jaoks

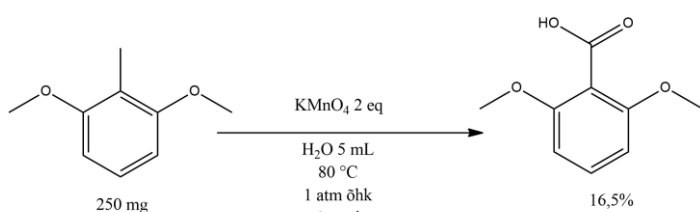
Kuna peamine reaktsioonieelis oli kerged tingimused ja esialgne reaktsioon ei andnud mingeid tulemusi, otsutati, et reaktsiooni ei optimeerita edasi.

Raske öelda, miks antud katalüsaator ei andnud tulemust, kuna kirjanduse järgi annab see reaktsioon häid saagiseid sarnaste arenidega nagu 3,5-dimetoksütolueen ja 2,4,6-trimetüültolueen.<sup>5</sup> Võib oletada, et 2 metoksürühma, mis asuvad ligidal oksüdeeritava CH<sub>3</sub> rühmaga, võivad segada interakteerumist suure komplekskatalüsaatoriga, kuigi sellisel väitel ei ole mõtet ilma kvantkeemiliste arvutusteta. Samas on olemas võimalus, et vastaval reaktsioonil on liiga leebed

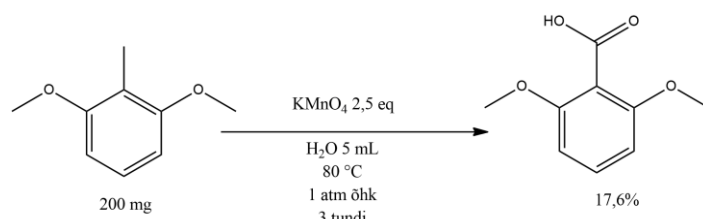
tingimused, et temperatuuri, või isegi rõhu tõstmine võiks aidata. Kuigi raske öelda kui püsiv on antud Cr/Mo kompleksühend kõrgetel temperatuuridel. Reaktsioonitingimuste muutmise karmimateks eemaldab selle reaktsiooni peamise eelise, kuna erineb ta teistest just pehmete tingimuste pärast.

## KMnO<sub>4</sub> ja MnO<sub>2</sub> katalüsaatorina

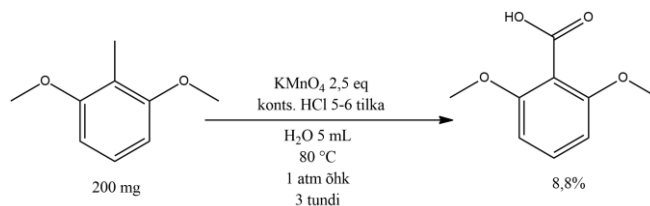
Permanganaadi ja mangaanoksiidiga reaktsioonid tehti sama aparatuuriga, mida kasutati Cr ja Mo kompleksi puhul. Reaktsioonid teostati 1 atm õhu juures, ning soojendati 80°C 1-3 tundi. Pärast reaktsiooni lõppu jäeti reaktsioonisegu ööseks seisma, et jälgida normaaltingimustel (25°C, 1 atm) reaktsiooni käigus saadud MnO<sub>2</sub> katalüütilisi omadusi. Reaktsioonitingimused koos saagistega on esitatud Skeemidel 7-9.



Skeem 7 Reaktsioon permanganaadiga



Skeem 8 Reaktsioon permanganaadiga



Skeem 9 Reaktsioon permanganaadiga

Reaktsiooni lõpuks olid kolvi seinad ja reaktsioonisegu kaetud värvitute kristallidega ning reaktsioonisegus oli must sade. ÖKK näitas, et kristallid olid reageerimata jäänud lähteaine. Must sade oli suure tõenäosusega MnO<sub>2</sub>.

Esmane katse oli teoreetilise katalüsaatori kogusega, ehk moolsuhe lähteaine ja katalüsaatori vahel oli võetud 1:2, ning reaktsiooni viidi läbi neutraalses keskkonnas. Pärast reaktsiooni lõppu prooviti produkti ekstraheerida, eelnevalt hapustades 1M HCl-ga ning kuivatada pöördaurutis. Saadud kuiv segu oli tumepruuni-oranžikat värvi ja oli kõige tumedam võrreldes teiste katalüsaatoritega, mis olid varem uuritud käesolevas töös. Saagis nendel tingimustel oli tõenäoliselt kõige madalam. Kapillaarelektroforeesi analüüsi selle reaktsiooni jaoks ei ole teostatud, kuid saagis arvutati eraldatud produkti massi järgi, saadi 16,5%.

Reaktsiooni saagise parandamiseks katsetati reaktsiooni happelises keskkonnas ning prooviti tõsta moolsuhe kuni 1:2,5. Kasutades suuremat permanganaadi kogust, saavutati senini kõige parem tulemus, enne produkti puhastamist oli saagis 17,6%. Samal ajal reaktsiooni saagis happelises keskkonnas oli ainult 8,8%.

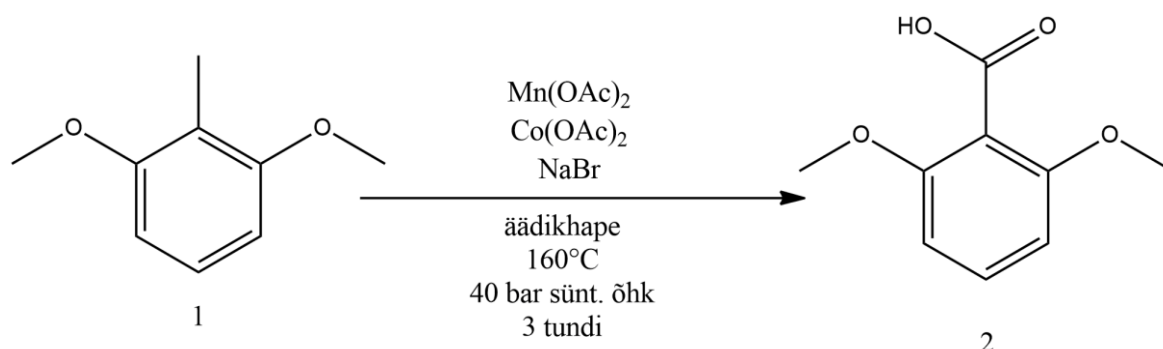
Nagu oli varem öeldud, pärast soojendamist, reaktsiooni segu jäeti ööseks seisma ja kontrolliti saagised enne ja pärast seismist normaaltingimustel. Saagise kasv ei olnud suur ning kapillaarelektroforeesi järgi erinevus tuli välja alla 0,5%.

Kuna on tegemist on kemikaaliga, mis eriti ei sobi kasutamiseks rohelisele keemiale mõeldes, otsutati tema vähese saagise tõttu rohkem mitte uurida antud reaktsiooni.

Peamine põhjus, mille pärast reaktsioon  $\text{KMnO}_4$  ei andnud sellel juhul häid tulemusi võiks olla 2,6-dimetoksütolueeni halb lahustuvus vees. Kõrgel temperatuuril, koos segamisega antud töös tuli lahustada 2,6-dimetoksütolueeni vees, kuigi kolvis tekkinud kristallid näitavad, et suur osa lähtainest lihtsalt ei lahustunud reaktsiooniseigus ning seetõttu jäi reageerimata. Reaktsiooni aja muutmine ei andnud märkimisväärseid muutusi ning samal reaktsiooni temperatuuri muutmine ka tõenäoliselt saagise suurendamist ei annaks. Kui edaspidi katsetada katalüsaatoreid vesilahustes, tuleb kasutada suuremat vee mahtu, et 2,6-dimetoksütolueen saaks täelikult lahustuda.

## Eksperimentaalne osa

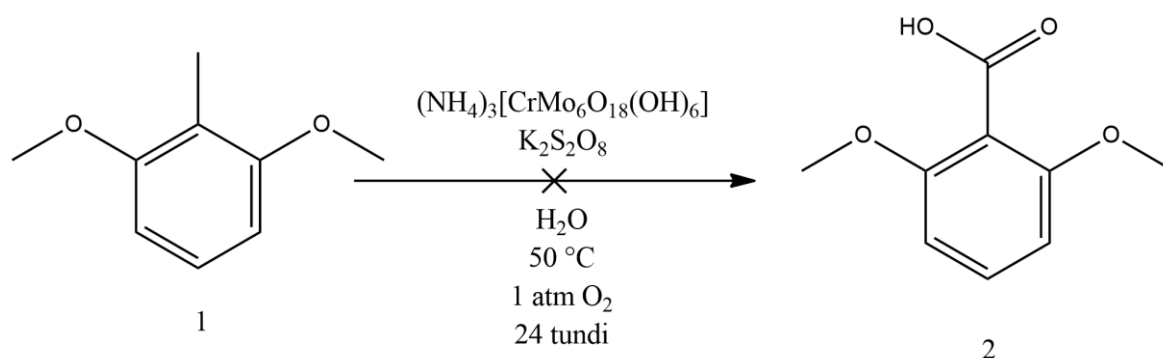
### 2,6-dimetoksübensoehappe süntees kasutades Mn/Co/Br süsteemi



2,6-dimetoksütolueen **1** (609 mg, 4 mmol, 152 mg/mmol) viiakse üle rõhureaktorisse.  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (147 mg, 15 mol%, 245 mg/mmol),  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (209,1 mg, 21 mol%, 249 mg/mmol),  $\text{NaBr}$  (49,5 mg, 12 mol%, 102,9 mg/mmol) lisatakse rõhureaktorisse ning lahustatakse kontsentreeritud äädikhapes (40 mL, 60 mg/mmol). Enne reaktsiooni alustamist rõhureaktori puhutakse läbi sünteetilise õhuga (70,5%  $\text{N}_2$  + 20,5%  $\text{O}_2$ ) 3 korda, viiakse rõhk kuni 40 bar-ni ning soojendatakse  $140^\circ\text{C}$ -ni. Reaktsioon kestab 3 tundi, reaktsiooni alguseks võetakse punkti, kus reaktori temperatuur on  $135^\circ\text{C}$ . Pärast reaktsiooni lõppu lastakse reaktorist rõhk välja ning kantakse reaktsioonisegu kolvi.

2,6-dimetoksübensoehape **2** eraldamiseks kolonnkromatograafia meetodiga kasutati silikageeli 60 (0,063 - 0,200 mm) kogumassiga 64,5 g. Eluentsüsteemis olid diklorometaan ja etüülatsetaat. Etüülatsetaadi kogust kontrolliti käsitsi jälgides graafikut. Eluentsüsteemi mahtkulu oli 75 mL/min. UV detektori lainepikused olid valitud 254 nm ja 280 nm. Enne produkti segu sisestamist kolonni, oli vaja segu kontsentreerida pöördaurutis. Huvipakkuvad fraktsioonid, mis olid saadud kolonnkromatograafiaga, koguti ühte kolvi ning kuivatati pöördaurutis. Saadi valge tahke aine 445,1 mg (eraldatud saagis 61%).

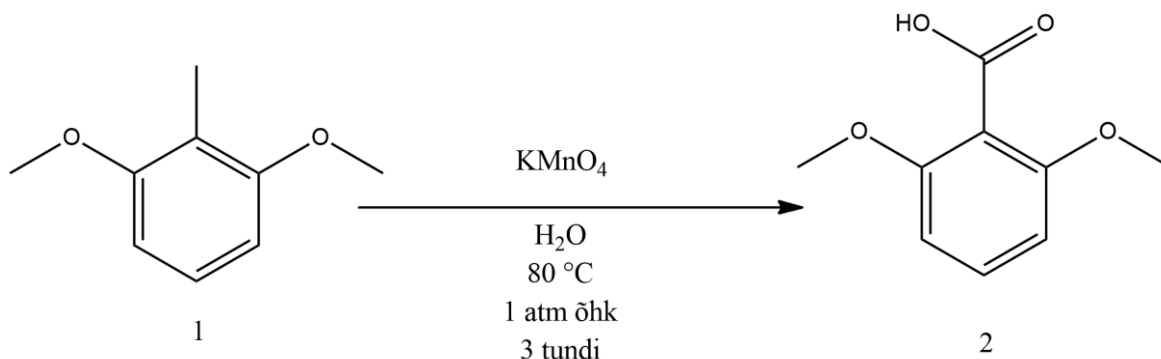
### 2,6-dimetoksübensoehappe süntees kasutades Cr/Mo kompleksi



2,6-dimetoksütolueeni **1** (152 mg, 1 mmol, 152 mg/mmol) viiakse üle ümarkolvi, kuhu lisatakse  $(\text{NH}_4)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]$  (10,7 mg, 0,01 mmol, 1072 mg/mmol) ja  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (270 mg, 1 mmol, 270 mg/mmol). Reagentide segule lisatakse 2 mL vett ning asetatakse kolvikaelale 2 õhupalli üksteise sees. Süstlaga läbi korgi sisestatakse puhast hapnikku, soojendatakse  $50^\circ\text{C}$ -ni ning jäetakse

reaktsiooni käima 24 tunniks. Pärast reaktsioonisegu töötlust soovitud produkti ei detekteeritud ja alles jäi enamus lähteainest.

### 2,6-dimetoksübensoehappe süntees kasutades $\text{KMnO}_4$



2,6-dimetoksütolueen **1** (200 mg, 1,6 mmol, 152 mg/mmol) koos  $\text{KMnO}_4$  (517,5 mg, 3,3 mmol, 158 mg/mmol) viiakse üle ümarkolvi ning lahustatakse 5 mL vees. Kolvi kaelale pannakse õhupalli, mis on täidetud õhuga. Reaktsioonisegu soojendatakse 3 tundi  $80\text{ }^\circ\text{C}$  juures ning jäetakse ööseks seisma normaaltingimustele.

Saadud reaktsioonisegu filtritakse vaakumiga ning pestakse veega ja DCM-ga. Seejärel mõõdetakse vee faasi pH, vajadusel hapustatakse HCl kuni pH oleks 1-2. Ekstraheeritakse 4 korda DCM-ga ning kogutakse kokku filtrimisel kasutatud DCM ja ekstaheerimisel kasutatud DCM. Saadud DCM lahus kuivatatakse pöördaurutis. Saadi 33,2 mg tahket tumepruuni-oranžikat värvi ainet (eraldatud saagis 14%).

## Kokkuvõte

Antud töö raames parima tulemuse 2,6-dimetoksübensoehappe saamiseks andis reaktsioon, kus katalüsaatoritena kasutati  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  ja NaBr segu ja oksüdeerijana sünteetilist õhku 40 bar, 140°C, mis kestis 3 tundi. Katsete järgi on näha, et parimad saagised, koos madalaima reaktsiooni ajaga annavad just reaktsioonid, mis teostatakse kõrge rõhu all ning sellised tingimused annavad võimaluse kasutada säästvamaid ja vähem mürgiseid katalüsaatoreid. 2,6-dimetoksütolueeni oksüdeerimise jaoks vedelfaasis paremat rakendust, kui rõhureaktori kasutamine, tõenäoliselt ei ole, seda näitavad ka kaasaegsed patendid, kus käsitletakse bensoehappe saamist oksüdeerimise teel.<sup>11</sup>

Vaatamata sellele, et  $(\text{NH}_4)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]$  ei näidanud häid tulemusi, ei tähenda see seda, et on vaja loobuda V ja VI rühma metallidest katalüsaatoritena, kuigi võiks rohkem tähelepanu pöörata reaktsioonidele ja reagentidele, mis võivad toimida kõrge rõhu all. Käesolevas töös prooviti katsetada ka reaktsioone, mis oleksid võimalised andma häid saagiseid atmosfääri rõhu all, kuigi tulemuste järgi on näha, et see ei olnud sobilik antud mudelühendile. Kuna praegu erinevaid kompleksühendeid ja makromolekule avastatakse tohutu palju ning nende süntees optimeeritakse ja lihtsustatakse, on võimalusi edasisteks katseteks palju.

Kokkuvõttes, vaatamata sellele, et töö eesmärk oli saavutatud, ehk optimeeritud üks reaktsioon suhteliselt hea saagisega, selleks et leida saadud reaktsioonile rakendusi põlevkivi tööstuses, sellest ei piisa. Kuna 2,6-dimetoksütolueen esines antud töös vaid mudelühendina, tuleb rohkem tööd teha teiste mudelühenditega ning seejärel katsetada kerogeeni peal. Käesolev töö peaks olema vaid üks väike osa suurest teadustööst ning heal juhul leiab edaspidi kasutust.

Üks võimalikest suundadest edasiseks tööks võiks olla uurida asendatud areenide katalüütilist oksüdeerimist aurufaasis, kuna veel eelmise sajandi alguses sellised meetodid domineerisid tööstuses bensoehappe saamiseks.<sup>4</sup> Oleks võimalik katsetada toluooli aurude oksüdeerimist kaasaegsete ühenditega ehk katalüütiliste omadustega metallkomplekside, bimetalloksiidide juuresolekul, või erinevate katalüsaatorite segudega, kuna just selles suunas ei ole piisavalt palju tööd tehtud.<sup>12</sup>

## Tänuavaldused

Tahan tänada oma juhendajat, Estelle Silm, kes kogu aeg oli valmis aitama ja seletama asju, millega olid probleemid nii praktikas, kui ka töö kirjutamise ajal ning keelekorrektoori tegema. Tänan suure abi eest ka tuummagnetresonantsiga.

Avaldan Kati Muldemale tänu kapillaarelektroforeesi teostamise eest.

Soovin tänada rühmajuhti, Kristiina Kaldas, võimaluse eest töötada huvitavas uurimisrühmas.

Tänan oma isa, Valter Aman, kes aitas tõlkimisega.



## Kasutatud kirjandus

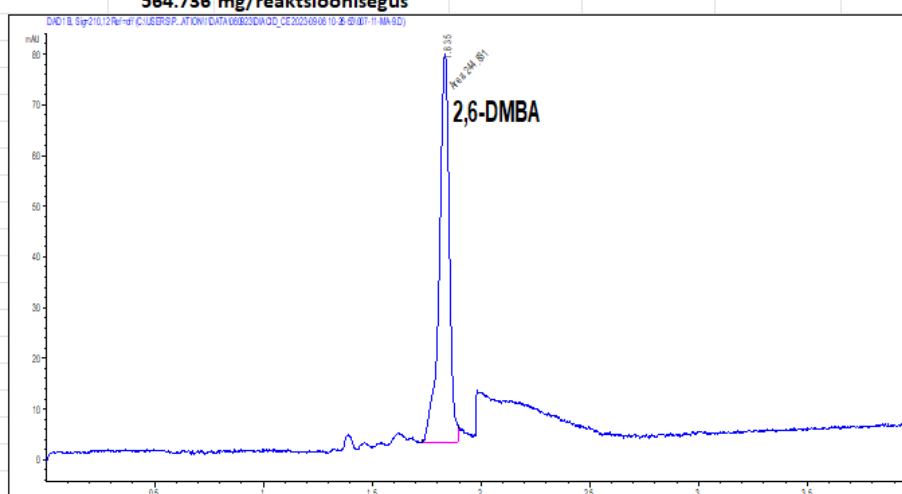
1. Альбицкая, В. М., Бальян, Х. В., & Гинзбург, О. Ф. (1974). Лабораторные работы по органической химии. М. Высшая школа, 122-132.
2. Gardner, K. A., & Mayer, J. M. (1995). Understanding CH Bond Oxidations: H· and H-Transfer in the Oxidation of Toluene by Permanganate. *Science*, 269(5232), 1849-1851.
3. Law, H. D., & Perkin, F. M. (1907). XXV.—Oxidation of hydrocarbons of the benzene series. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 91, 258-263.
4. Геблер, И. В., & Тутунов, М. (1927). К вопросу о каталитическом окислении толуола. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 47(1-6), 17-17.
5. Jiang, F., Liu, S., Zhao, W., Yu, H., Yan, L., & Wei, Y. (2021). An efficient chromium (III)-catalyzed aerobic oxidation of methylarenes in water for the green preparation of corresponding acids. *Dalton Transactions*, 50(36), 12413-12418.
6. Tomas, R. A., Bordado, J. C., & Gomes, J. F. (2013). p-Xylene oxidation to terephthalic acid: a literature review oriented toward process optimization and development. *Chemical Reviews*, 113(10), 7421-7469.
7. Ma, L., Peng, Y., Du, L., Zhang, L., Tong, W., Weng, Y., ... & Huang, J. (2022). Effect of main taste compounds on the release of methoxyphenolic compounds in Pu-erh tea. *LWT*, 160, 113293.8. Castellan, Alain, Corinne Vanucci, and Henri Bouas-Laurent. "Photochemical Degradation of Lignin through  $\alpha$  C—O Bond Cleavage of Non Phenolic Benzyl Aryl Ether Units. A Study of the Photochemistry of a (2', 4', 6'-Trimethyl-Phenoxy)-3, 4 Dimethoxy Toluene." *Holzforschung* 41.4 (1987): 231-238.
9. Cullis, C. F., & Ladbury, J. W. (1955). Kinetic studies of the oxidation of aromatic compounds by potassium permanganate. Part I. Toluene. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 555-560.
10. Чекалин, М. А., Пассет, Б. В., & Иоффе, Б. А. (1980). Технология органических красителей и промежуточных продуктов. Учебное пособие для техникумов, 204-205
11. Беликов, В. А., Березкин, М. Ю., Глухан, Е. Н., Деревягина, И. Д., Каабак, Л. В., Кондратьев, В. Б., & Турыгин, В. В. (2018). Способ получения бензойной кислоты. (RU2647584 (C1))
12. Xiong, S., Huang, N., Peng, Y., Chen, J., & Li, J. (2021). Balance of activation and ring-breaking for toluene oxidation over CuO-MnOx bimetallic oxides. *Journal of Hazardous Materials*, 415, 125637.
13. Wall, P. E. (2007). Thin-layer chromatography: a modern practical approach. *Royal Society of Chemistry*. 121-124

14. Брукс, Б. Т., Куртц, С. С., & Сергиенко, С. Р. (Eds.). (1959). Химия углеводородов нефти: Пер. с англ. Т. 3. Гостоптехиздат, 11-12

## Lisad

### Lisa 1 Mn(OAc)<sub>2</sub>, Co(OAc)<sub>2</sub> ja NaBr parima saagisega reaktsiooni kapillaarelektroforeesi tulemus

Analüüsitud:	06.09.23								
Proov:	MA-9								
Analüüsi teostaja:	K.M.								
<b>MA-9</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	lahjendus	mg/g	lahjendus	mg/g	Sisaldus, mg/g		
			59		59		keskm	RSD,%	
2,6-DMBA	938.21	0.5237	244.83148	15.402	226.43456	14.242	<b>13.93</b>	5.53	
Reaktsioonisegu kaal	40.5325 g								
	<b>564.736 mg/reaktsioonisegu</b>								

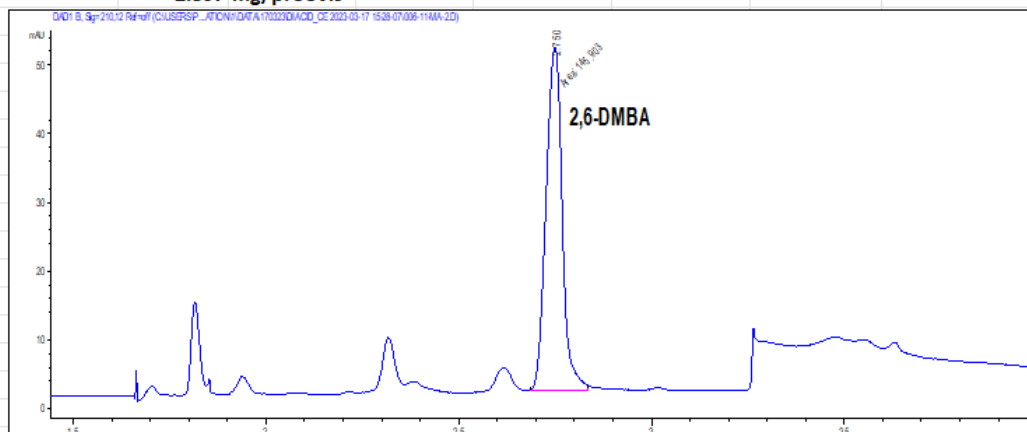


## Lisa 2 Mn(OAc)<sub>2</sub>, Co(OAc)<sub>2</sub> ja NaBr halvema saagisega reaktsiooni kapillaarelektroforeesi tulemus

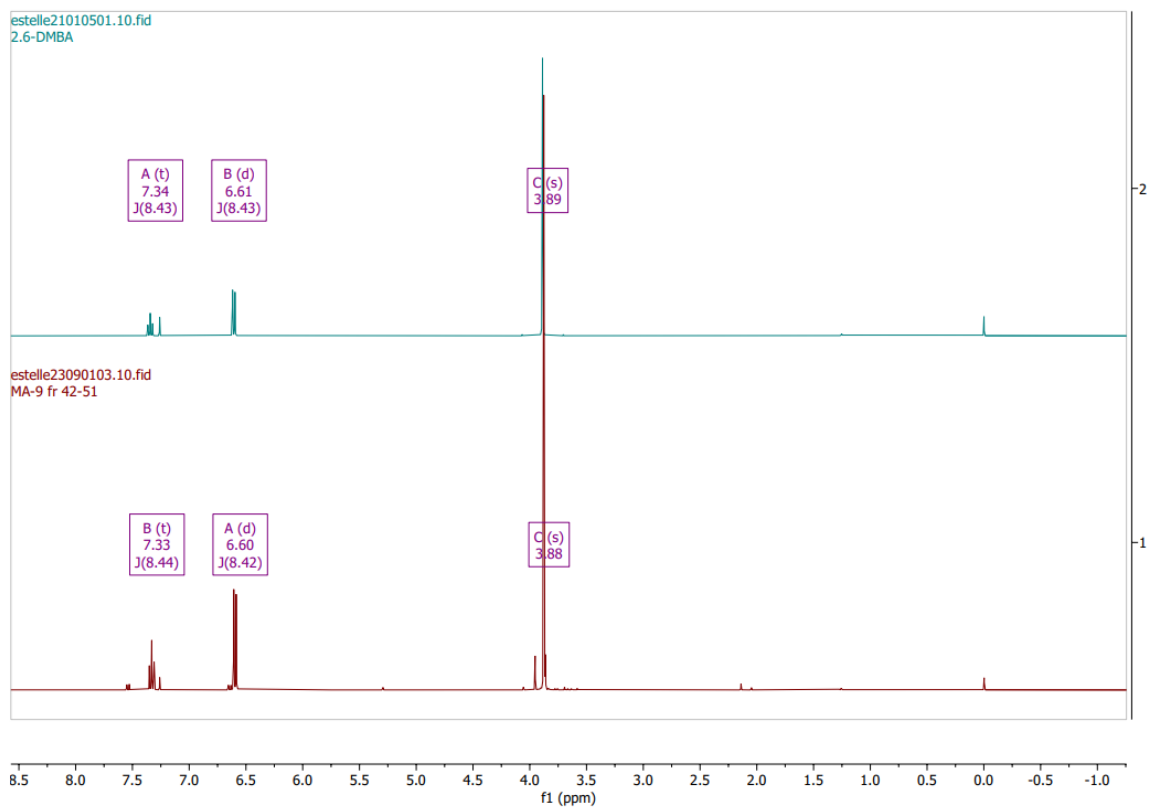
Analüüsitud:	17.03.2023							
Proov:	MA-2							
Analüüsi teostaja:	K.M.							

MA-2	a	b	lahjendus	mg/g	lahjendus	mg/g	Sisaldus, mg/g	RSD,%
			38		38		keskm	
2,6-DMBA	1044.2	-0.1392	145.90315	5.376	154.15952	5.680	5.53	3.89

Proovi kaal 0.5169 g  
**2.857 mg/proovis**



**Lisa 3 Mn(OAc)<sub>2</sub>, Co(OAc)<sub>2</sub> ja NaBr reaktsioonis saadud 2,6-dimetoksübensoehape tuumamagnetresonantsi spektri võrdlus standardiga**



## Lisa 4 Lihtlitsents

Lisa

rektori 07.04.2020 käskkirjale nr 1-8/17

### Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>

Mina, Martin Aman,

Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose "2,6-Dimetoksütolueeni katalüütiline oksüdeerimine vedelfaasis",

mille juhendaja on Estelle Silm,

reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

\_\_\_\_\_ (kuupäev)

<sup>1</sup> Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.