

**FENOOLSETE ÜHENDITE METÜLEERIMINE
DIMETÜÜLKARBONAADIGA**

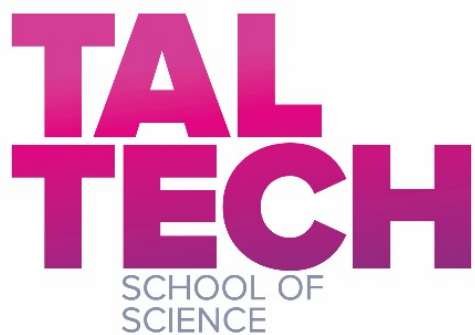
Bakalaureusetöö

Üliõpilane: Angelica Närep

Üliõpilaskood: 213031LAAB

Juhendaja: Kristiina Kaldas, PhD, vanemteadur, keemia ja biotehnoloogia instituut

Õppekava: Rakenduskeemia, toidu- ja geenitehnoloogia



METHYLATION OF PHENOLIC COMPOUNDS WITH DIMETHYL CARBONATE

Bachelor thesis

Student: Angelica Närep

Student code: 213031LAAB

Supervisor: Kristiina Kaldas, PhD, senior researcher, Department of Chemistry and Biotechnology

Study program: Applied Chemistry, Food and Gene technology

Tallinn 2024

Autorideklaratsioon

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: Angelica Närep

[allkiri ja kuupäev]

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

Juhendaja: Kristiina Kaldas

[allkiri ja kuupäev]

Sisukord

Sisukord.....	4
Annotatsioon.....	5
Abstract.....	6
Lühendite ja mõistete sõnastik	7
1. Sissejuhatus.....	8
2. Fenoolsete ühendite metüleerimise varasem käsitlus.....	9
2.1. Fenoolsed üendid	9
2.2. Dimetüülkarbonaat.....	11
2.3. Fenoolsete ühendite metüleerimine	12
3. Metüleerimise meetodika	15
3.1. Aparatuur ja kemikaalid.....	15
3.2. Eksperimentaalne osa.....	15
3.3. Analüüs	15
4. Metüleerimise optimaalsed tingimused ja järelused	17
4.1. Temperatuuri mõju saagisele	17
4.2. Reaktsioonaja mõju saagisele	18
4.3. K ₂ CO ₃ koguse mõju saagisele	19
4.4. Katalüsaatori mõju saagisele	20
4.5. Kontsentratsiooni mõju saagisele.....	20
4.6. Katsed teiste fenoolidega	21
4.7. Dimetüülkarbonaadi taaskasutamine.....	22
5. Kokkuvõte.....	24
Tänuavaldused	25
Kasutatud kirjanduse loetelu	26
Lisad	29
Lisa 1. 3,5-DMT kõrge saagise GC-MS kromatogramm.....	29
Lisa 2. 3,5-DMT madala saagise GC-MS kromatogramm.....	30
Lisa 3. 3,5-DMT ja 2,6-DMT segu kõrge saagise GC-MS kromatogramm.....	31
Lisa 4. 1,3,5-trimetoksübenseeni TMR ¹ H spekter	32
Lisa 5. 1-heksüül-2,4-dimetoksübenseeni TMR ¹ H spekter.....	33
Lisa 6. 1,3,5-trimetoksübenseeni TMR ¹³ C spekter.....	34
Lisa 7. 1-heksüül-2,4-dimetoksübenseeni TMR ¹³ C spekter.....	35
Lisa 8. 3,5-DMT massispekter	36
Lisa 9. 3,5-DMT raamatukogu massispekter.....	37
Lisa 10. 2,6-DMT massispekter	38
Lisa 11. 2,6-DMT raamatukogu massispekter.....	39
Lisa 12. MeOH massispekter.....	40
Lisa 13. MeOH raamatukogu massispekter	41
Lisa 14. Lihtlitsents.....	42

Annotatsioon

Käesolevas töös uuriti fenoolsete ühendite metüleerimist, täpsemalt arüülmetüleetriite sünteesi. Fenoolid on olulised orgaanilised ained, mida kasutatakse näiteks ravimite ja värvide valmistamiseks, parfümeerias ning desinfektsioonivahendites. Ka Eestis on fenoolseid ühendeid tootvaid ettevõtteid, näiteks eraldab Viru Keemia Grupp alküülresortsinoole põlevkiviõli tootmisprotsessist. Bakalaureusetöö eesmärk oli välja selgitada 5-metüülresortsinooli dimetüülkarbonaadiga metüleerimise optimaalsed tingimused. Kuna metüleerimise tulemusena ühendi keemilised omadused muunduvad, laiendab see fenoolsete ühendite potentsiaalset kasutusala.

Ekspérimentaalse osa tulemusena leiti, et kõige efektiivsemad reaktsioonitingimused, mis andsid saagise 95%, 5-metüülresortsinooli metüleerimisel dimetüülkarbonaadiga on järgmised:

- temperatuur 220°C,
- reaktsiooniaeg 120 min,
- katalüsaator K_2CO_3 ,
- K_2CO_3 kogus 1 mol%,
- alglahuse kontsentratsioon 1 M.

Töös näidati, et leitud optimaalseid tingimusi saab kasutada ka teiste fenoolsete ühendite metüleerimiseks. Edasistes uurimustes on vajalik selliste fenoolsete ühendite dimetüülkarbonaadiga metüleerimise uurimine, antud töös kasutatavatel tingimustel, mida käesoleva töö eksperimetaalses osas ei käsitletud, näiteks karboksüülrühma või alkoholi hüdroksüülrühma sisaldavad fenoolid.

Bakalaureusetöös kasutati metüleerimiseks dimetüülkarbonaati ning uuriti selle taaskasutamist. Dimetüülkarbonaadi kasutamine ning taaskasutamine on oluline tänapäeva keemiatööstuses ning roheline keemia seisukohalt. Dimetüülkarbonaadi taaskasutamise uurimisel saadi teada, et 1-2% metanooli sisaldus reagensis ei sega oluliselt dimetüülkarbonaadiga metüleerimise efektiivsust.

Abstract

In this work, the methylation of phenolic compounds, more specifically, the synthesis of aryl methyl ethers, was studied. Phenols are important organic substances used, for example, in the manufacture of pharmaceuticals and paints, in perfumery and in disinfectants. There are also companies producing phenolic compounds in Estonia, for example, alkyl resorcinols are extracted from the shale oil production process by Viru Keemia Grupp. The aim of the thesis was to find the optimal conditions for the methylation of 5-methylresorcinol with dimethyl carbonate. As methylation changes the chemical properties of the compound, it broadens the potential range of applications for phenolic compounds.

As a result of the experimental part of the work, it was found that the most efficient reaction conditions, which gave a yield of 95%, for the methylation of 5-methylresorcinol with dimethyl carbonate are as follows:

- temperature 220°C,
- reaction time 120 min,
- catalyst K_2CO_3 ,
- K_2CO_3 amount 1 mol%,
- concentration of the stock solution 1 M.

It was demonstrated that the optimal conditions found can also be used for the methylation of other phenolic compounds. Further studies will be necessary to investigate the methylation of phenolic compounds with dimethyl carbonate, under the reaction conditions used in this work, which were not considered in the experimental part of this work, such as phenols containing a carboxyl group or an alcohol hydroxyl group.

In this thesis, dimethyl carbonate was used for methylation and its reusability was investigated. The use and reuse of dimethyl carbonate is important in today's chemical industry and for green chemistry. The investigation of the reusability of dimethyl carbonate showed that the presence of 1-2% methanol in the reagent does not significantly affect the efficiency of methylation with dimethyl carbonate.

Lühendite ja mõistete sõnastik

2-MeRes	2-metüülresortsinool
2,6-DMT	2,6-dimetoksütolueen
3,5-DMT	3,5-dimetoksütolueen
5-MeRes	5-metüülresortsinool
DMC	Dimetüülkarbonaat
DMS	Dimetüülsulfaat
GC-MS	Gaaskromatograaf mass-spektromeeter
MeOH	Metanool
Nu	Nukleofiil
TMR	Tuumamagnetresonants-spektroskoopia
VKG	Viru Keemia Grupp

1. Sissejuhatus

Fenoolsed ühendid on orgaanilised ained, mida kasutatakse näiteks ravimite, lõhkeainete, värvide, plastmasside ja desinfektsioonivahendite valmistamiseks [1]. Käesolevas töös uuriti fenoolsete ühendite metüleerimist, mis on üks viis aine keemiliste omaduste muutmiseks. Metüleerimise tulemusena muutub aine tundlikkus edasiste muundamiste suhtes. Keemiliste omaduste muundamisega laienevad ka fenoolide kasutusvõimalused. Fenoolsete ühendite metüleerimiseks on olemas mitmeid meetodeid. Käesolevas töös uuriti fenoolsete ühendite metüleerimist dimetüülkarbonaadiga (DMC). Fenoolsete ühendite mudelühenditena kasutati töös 5-metüülresortsinooli (5-MeRes) ja 2-metüülresortsinooli (2-MeRes). Põlevkiviõli tootmise protsess on paljude fenoolide, eriti alküülresortsinoolide allikas. Kukersiidist põlevkiviõli tootmisel saadakse üle 5,5 kg fenooli ühe tonni töödeldud põlevkivi kohta, millest 5-MeRes moodustab ligi 1,5 kg. [1], [2] Eestis tegeleb põlevkiviõli tootmise protsessist fenoolide eraldamisega ainult üks põlevkivi tööstusettevõtte (Viru Keemia Grupp). Töö põhifookuses oli seega 5-metüülresortsinooli DMC-ga metüleerimise reaktsioonitingimuste optimeerimine. 5-MeRes DMC-ga metüleerimise optimaalseid tingimusi ei ole palju uuritud. Seetõttu oli selle töö fookuses fenoolsete ühendite metüleerimise uurimine ning läbi fenoolide keemiliste omaduste muundamise potentsiaalse kasutusala laiendamine.

Töö eesmärk oli välja selgitada, millistel tingimustel on 5-MeRes metüleerimine DMC-ga kõige efektiivsem. Eesmärgini jõudmise käigus uuriti temperatuuri, reaktsiooniaja, erinevate katalüsaatorite, katalüsaatori koguse ja alglahuse kontsentratsiooni mõju reaktsiooni saagisele. Lisaks uuriti mõningaid 2-MeRes ning 5-MeRes ja 2-MeRes segu metüleerimise tingimusi. Eksperimentaalses osas leitud 5-MeRes DMC-ga metüleerimise optimaalsete reaktsioonitingimuste põhjal uuriti veel nende kasutatavust teiste fenoolsete ühendite DMC-ga metüleerimisel. Dimetüülkarbonaati võrreldi töö teoreetilises osas alternatiivsete reagentidega ning eksperimentaalses osas uuriti lisaks 5-MeRes DMC-ga metüleerimise optimaalsetele tingimustele veel DMC taaskasutamist. DMC kasutamine ning taaskasutamine on väga oluline tänapäeva keemiatööstuses ja rohelise keemia seisukohalt, mistõttu soovis autor antud töös kasutada valitud reagenti.

Töö pealkirjas kasutatud sõna „metüleerimine“ viitab selles töös üksnes eetersideme tekkimisele. Kuigi metüleerimise korrektne definitsioon on, et see on alküülimise üks vorm, kus metüülrühm asendab vesinikuaatomi, siis käsitletakse käesolevas töös ainult metüleerimisreaktsioone, mis toimuvad fenoolide hüdroksüülrühmadega ja mille tulemusel tekivad arüülmetüüleetrid. Sellele reaktsioonile leidub kirjanduses leidub mitmeid nimetusi, näiteks metüleerimine, O-metüleerimine, O-alküleerimine, alküülarüüleetrite süntees jne. Lihtsuse huvides on käesolevas töös kasutatud terminit „metüleerimine“.

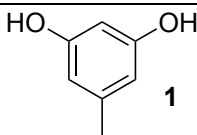
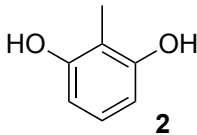
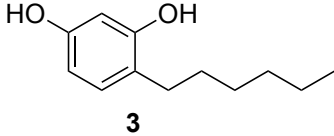
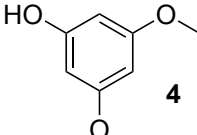
2. Fenoolsete ühendite metüleerimise varasem käsitus

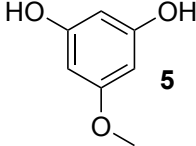
Kirjanduse ülevaate esimeses osas on kirjeldatud fenoolsete ühendite ja alküülarüleetrite omadusi ning välja toodud 5-metüülresortsinooli ja 2-metüülresortsinooli kasutusala. Teises osas on esitatud põhjalik ülevaade dimetüülkarbonaadist ning viimases osas on selgitatud fenoolsete ühendite metüleerimise meetodeid.

2.1. Fenoolsed ühendid

Fenoolid on orgaanilised ained, millel on aromaadne tuum ning kus vähemalt ühte benseeni vesinikku asendab hüdroksüülrühm. Fenoolseid ühendeid on looduses vabalt, näiteks tümool (2-isopropüül-5-metüülfenool) taimedes ning seotuna esineb fenoolseid näiteks glükosiidides. Fenoolseid leidub ka loomorganismides näiteks adrenaliini ja aminohappe türosiini kujul. Fenoolseid ühendeid sisaldavad veel erinevad loodusvarad, nagu põlevkivi, puit, turvas ja kivisüsi. Fenoolseid eraldatakse põlevkiviõli tootmise protsessist. [1] Alküülresortsinoolide, seejuures ka 5-MeRes ja 2-MeRes, eraldatakse palju just põlevkiviõli tootmise kõrvalsaadusena tekkivast fenoolveest [1], [3]. Fenoolsete ühendite kasutusala on väga lai, näiteks kasutatakse neid parfümeerias, värvainete tootmisel, desinfektsioonivahendites ja kummitööstuses [4]. Tabelis 1 on välja toodud töös kasutatavate fenoolsete ühendite struktuurvalemid ning omadused. Antud töös kasutatavad ühendid olid kõik kollakas-valged kristallilised ained.

Tabel 1. Töös kasutatavate fenoolsete ühendite omadused. ^a17 mmHg. ^b12 mmHg. Allikas: [5], [6], [7], [8], [9]

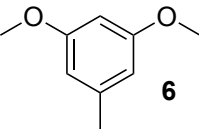
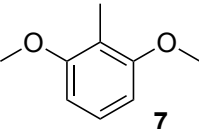
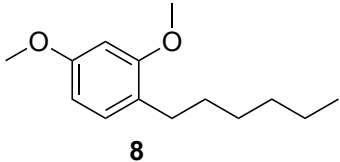
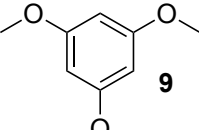
Fenoolne ühend	Struktuurvalem	Molaarmass, g/mol	Sulamis-temperatuur, °C	Keemis-temperatuur, °C
5-metüülresortsinool	 1	124,14	105-110	290
2-metüülresortsinool	 2	124,14	118-124	264
4-heksüülresortsinool	 3	194,27	65-70	333-335
3,5-dimetoküfenool	 4	154,16	45-47	175 ^a

5-metoksü-resortsinool		140,14	78-80	188-189 ^b
------------------------	---	--------	-------	----------------------

5-metüülresortsinooli kasutatakse aerogelide valmistamisel [10]. Lisaks on uuritud 5-MeRes antioksidantseid omadusi [11]. 2-metüülresortsinooli kasutatakse näiteks juuksevärvides [12], [13]. Samuti on 2-MeRes oluline lähteaine erinevate teiste ainete tootmisel [14], [15]. Viru Keemia Grupp (VKG) eraldab 5-metüülresortsinooli ja 2-metüülresortsinooli põlevkiviõli tootmise protsessi saadustest. Lisaks eraldab VKG summaarsete alküülresortsinoolide segu Rezol, mis sisaldab lisaks muudele resortsinoolidele vähemalt 40% 5-metüülresortsinooli. [16] Seetõttu on ka antud töös uuritud 5-metüülresortsinooli ja 2-metüülresortsinooli segu metüleerimise tingimusi.

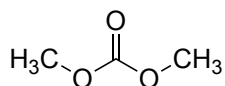
Fenoolsete ühendite metüleerimisel asenduvad hüdroksüülrühmad eeterrühmadega, kus on hapniku kaudu ühendatud alküül- ja arüülrühm. Tabelis 2 on välja toodud töös kasutatavate fenoolide metüleerimisel tekkivad alküülarüüleetrid, nende struktuurvalem, molaarmass ning sulamis- ja keemistemperatuur. 5-MeRes **1** metüleerimisel tekib 3,5-dimetoksütolueen **6** (3,5-DMT). 3,5-DMT on oluline lõhnakomponent roosides, eriti Hiina roosides, mistõttu kasutatakse seda laialdaselt parfümeerias [17], [18]. 2-MeRes **2** metüleerimisel tekib 2,6-dimetoksütolueen **7** (2,6-DMT). 2,6-DMT on kasutatud näiteks ühendi *chaetoglobin A* sünteesis, mis on oluline kasvajatega seotud uuringutes [19], [20]. 4-heksüülresortsinooli **3** metüleerimisel tekkivat 1-heksüül-2,4-dimetoksübenseeni **8** ei ole varasemalt palju uuritud. 3,5-dimetoksüfenooli **4** ja 5-metoksüresortsinooli **5** metüleerimisel tekkivat 1,3,5-trimetoksübenseeni **9** on kasutatud näiteks derivatiseerimise reagentina [21].

Tabel 2. Töös kasutatavate fenoolsete ühendite metüleerimisel tekkivate ühendite omadused. Allikas: [22], [23], [24]

Ühend	Struktuurvalem	Molaarmass, g/mol	Sulamis-temperatuur, °C	Keemistemperatuur, °C
3,5-dimetoksütolueen		152,19	61-62	244
2,6-dimetoksütolueen		152,19	37-41	222
1-heksüül-2,4-dimetoksübenseen		222,33	andmed puuduvad	andmed puuduvad
1,3,5-trimetoksübenseen		168,19	50-53	255

2.2. Dimetüülkarbonaat

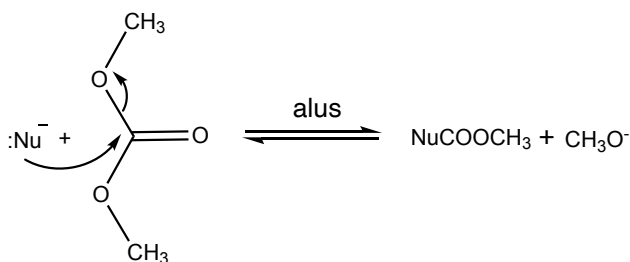
Rohelise keemia eesmärgiks on edendada ohutute ja jätkusuutlike kemikaalide kasutamist ning sünteesi keemilistes protsessides [25]. Üheks roheline keemia konteksti sobivaks aineks võib pidada dimetüülkarbonaati. Sellel on potentsiaal asendada mõningad kasutuses olevad ohtlikud kemikaalid, nagu metüülhaliidid ja dimetüülsulfaat metüleerimisreaktsioonides ja fosgeen (süsinikoksiidkloriid) karboksüleerimisel. Dimetüülkarbonaat kuulub dialküülkarbonaatide rühma. [26] Joonisel 1 on kujutatud dimetüülkarbonaadi struktuurvalem. DMC on klassifitseeritud tuleohtliku vedelikuna, mille lõhn sarnaneb metanooli (MeOH) omaga. DMC-l ei ole ärritavaid ega mutageenseid mõjusid nii kokkupuutel kui ka sissehingamisel, samas kui metüülhaliidid ja dimetüülsulfaat on mürgised ning nende kasutamine nõuab täiendavate ohutusmeetmete rakendamist. Dimetüülkarbonaadi keemispunkt on temperatuuril 90,3°C, selle lahustuvus vees on 13,9 g/ 100 g ning DMC moodustab aseptroope veega, alkoholidega ja süsivesinikega. [27] Käesolevas töös moodustab dimetüülkarbonaat reaktsioonil tekkiva metanooliga (Skeem 3) aseptroobi. Aseptroobi tekkimine tähendab, et tavapärase destilleerimise teel ei ole võimalik segu komponente üksteisest eraldada, mistõttu võib DMC taaskasutamine metüleerimise reagentina olla raskendatud.



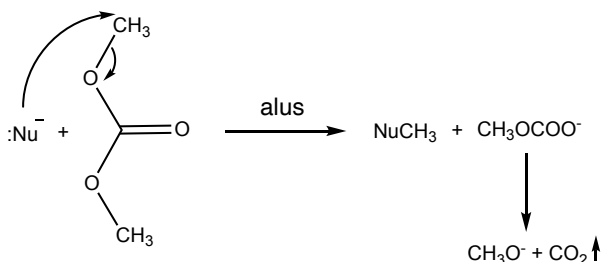
Joonis 1. Dimetüülkarbonaadi struktuurvalem

Kuni 1980. aastate alguseni toodeti dimetüülkarbonaati peamiselt fosgeeni ja metanooli omavahelisel reaktsioonil. Tihti kasutati reaktsioonil anorgaanilist alust (NaOH). Kuigi protsessiga oli võimalik efektiivselt dimetüülkarbonaati toota, siis tekitas muret toksiline fosgeen ning tülikas ja ressursimahukas NaCl soola eraldamine. 1980. aastate keskpaigas leidsid Enichem ja UBE jätkusuutlikuma lahenduse dimetüülkarbonaadi tootmiseks. See tähendas metanooli karbonüülimist hapniku juuresolekul süsinikmonooksiidiga või lämmastikmonooksiidiga. Need protsessid on aluseks dimetüülkarbonaadi rohelineks sünteesiks tööstuslikul skaalal ka tänapäeval. Praegusel ajal on üks levinud viis dialküülkarbonaatide saamiseks etüleenoksiidi ja süsihappegaasi vaheline reaktsioon, kus saadakse etüleenoksiid, mis edasisel reageerimisel metanooliga annab dimetüülkarbonaadi ja 1,2-etaandiooli. Uuriti veel DMC sünteesi otse süsihappegaasist, mis juhul toimub reaktsioon süsihappegaasi ja metanooli vahel ning protsessis saadakse DMC ja vesi. Viimase meetodi põhjal võiks olla võimalik, et DMC-ga metüleerimisel tekkivaid kõrvalprodukte ehk metanooli ja süsihappegaasi saab kasutada uuesti DMC tootmiseks. [26], [28]

DMC on mitmekülgne ühend, mis võib sõltuvalt temperatuurist reageerida erinevalt. Nukleofiili (Nu) olemasolul toimub kas karboksümetüleerimise või metüleerimise reaktsioon. Karboksümetüleerimine toimub DMC keemistemperatuuril 90°C kui nukleofiil ründab karbonüülset süsinikku (Skeem 1) ning metüleerimine alates 120°C-st kui nukleofiil ründab dimetüülkarbonaadi metüülrühma (Skeem 2). Samuti on uuritud, et karboksümetüleerimise või metüleerimise toimumine sõltub nukleofiilist – tavaliselt toimub karboksümetüleerimine tugeva nukleofiiliga ning metüleerimine nõrga nukleofiiliga. Karboksümetüleerimine on pöörduv reaktsioon (Skeem 1), kuid metüleerimine on pöördumatu, sest tekkinud metüülkarbonaat (Skeem 2) laguneb edasi süsihappegaasiks ja metanooliks. Reaktsioonid toimuvad efektiivselt aluselise katalüsaatori juuresolekul. [26], [27], [29]



Skeem 1. Karboksümetüleerimine, T = 90°C. Allikas: [26], [27], [29]

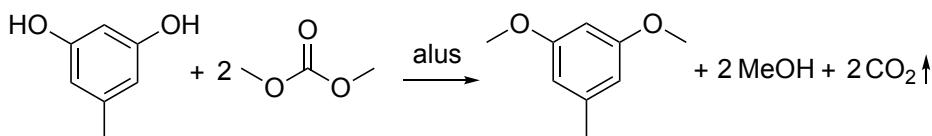


Skeem 2. Metüleerimine, T > 120°C. Allikas: [19], [20], [23]

Varasemalt on uuritud ka dimetüülkarbonaadi ja amiinide omavahelise reaktsiooni mehhanismi. Ühes läbiviidud uurimuses leiti, et amiinide reaktsioonil dimetüülkarbonaadiga on oluline roll alusel, kuna ilma selleta toimuvad karboksümetüleerimine ja metüleerimine samadel tingimustel. Aluse juuresolul sõltub toimuv reaktsioon aga temperatuurist. Amiinide karboksümetüleerimine viidi mainitud töös läbi 90°C juures ning metüleerimine 230°C juures. [30]

2.3. Fenoolsete ühendite metüleerimine

5-metüülresortsinooli dimetüülkarbonaadiga metüleerimisel tekib 3,5-dimetoksütolueen (Skeem 3). Käesolevas töös viidi reaktsioon läbi kõrgemal temperatuuril ning kasutati aluselist katalüsaatorit. Reaktsioon toimus lämmastiku (N₂) atmosfääris, et vältida soovimatuid reaktsioone, nagu oksüdeerimine hapniku juuresolul. Skeemil 3 on toodud 5-MeRes DMC-ga metüleerimise reaktsioonivõrrand. Ühe 5-MeRes molekuli kohta kulub kaks DMC molekuli.



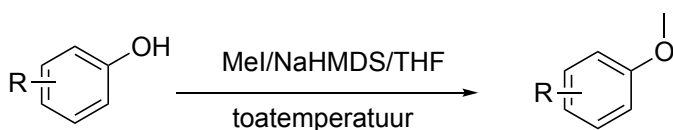
Skeem 3. 5-MeRes DMC-ga metüleerimise reaktsioonivõrrand

Varasemalt on uuritud fenoolsete ühendite metüleerimist erinevatel tingimustel. Ühes töös uuriti erinevate fenoolide metüleerimist dimetüülkarbonaadiga. Katsed viidi läbi atmosfäärirõhul avatud süsteemiga reaktoris ning temperatuuri muudeti vahemikus 150-170°C ja reaktsiooniaega vahemikus 2-12 tundi sõltuvalt lähteainest, reaktsioonitingimuste optimeerimiseks kasutati 4-metüülfenooli (p-kresool). Töös uuriti erinevaid katalüsaatoreid, näiteks kaaliumkarbonaati, naatriumkarbonaati, tseesiumkarbonaati ja kaaliumhüdrosiidi, millest kõrgeimad tulemused andsid alused, mis sisaldasid kaaliumi katiooni – kõige efektiivsem oli kaaliumkarbonaat, mida

uurimuses peamiselt kasutati, samuti kirjeldati, et katalüsaatorit on võimalik sama tüüpi katsetes uuesti kasutada. Üldiselt saadi töös uuritud lähteainetele kõrged saagised, näiteks oli 4-klorofenooli metüleerimise saagis 99%, 4-metüülfenooli metüleerimise saagis 99% ning fenooli metüleerimise saagis 70%. Madalam saagis saadi näiteks 2-(4-hüdroksüfenüül)etaanhappe metüleerimisel, mis oli 29%. 1,2-dihüdroksübenseeni metüleerimisel saadi saagis 48%. [31]

Varasemalt on ka uuritud dimetüülkarbonaadi kasutamist, lisaks puhastele ühenditele, fenoolsete bio-õlide metüleerimisel. Uurimuses leiti, et fenoolsete komponentide metüleerimine aitas parandada bio-õlide termilist stabiilsust. Lisaks tehti kindlaks mõningad DMC-ga metüleerimist mõjutavad tegurid. Metüleerimine toimus efektiivsemalt kõrgemal temperatuuril (uurimuses 130°C) ning madalamal temperatuuril saagis langes kiiresti. Samuti leiti, et mida rohkem sisaldab alglahus vett, seda madalam on soovitava produkti saagis, kuna sellisel juhul konkureerib hüdrolüüs metüleerimisega. Seega peaksid metüleerimise reaktsioonid olema veevabad. Kuna uuritud bio-õlid sisaldasid ka karboksüülhappeid, mis dimetüülkarbonaadiga reageerides andsid estreid, siis leiti, et ka metüleerimisega konkureeriv esterdamine langetab saagist. Seda asjaolu tuleks silmas pidada kui soovitakse metüleerida madala puhtusega fenoolseid jääke, samuti võib see selgitada eelmises lõigus välja toodud 2-(4-hüdroksüfenüül)etaanhappe madalat saagist, kus lisaks hüdroksüülrühma metüleerimisele võib toimuda konkureeriv karboksüülrühma esterdamine. [32]

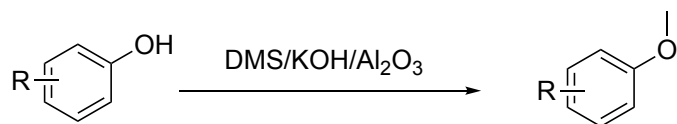
Fenoolide alküleerimist metüülhaliididega uuriti juba 1968. aastal. Töös kasutati erinevaid lähteaineid, reagentina kasutati metüüljodiidi või etüülbromiidi, solventina dimetüülformamiidi ja katalüsaatorina kaaliumkarbonaati, reaktsioon kestis 20 tundi. Fenooli metüleerimisel saadi saagis 80%. 2,6-dimetüülfenooli metüleerimisel saadi saagis 76,5% ning resortsinooli metüleerimisel 69,5%. [33] Ühes teises uurimuses kasutati fenoolide metüleerimiseks metüüljodiidi. Katsed viidi läbi erinevate lähteainetega, lisaks metüüljodiidile kasutati metüleerimisel veel tetrahüdrofuraani ja naatriumbis(trimetüülsilüül)amiidi (Skeem 4). Läbiviidud metüleerimine oli aeganõudev, 4-isopropüülfenooli alküleerimisel 19 tundi saadi anisooli saagiseks 71%, reaktsioonaja tõstmisel 4 tunni võrra tõusis saagis 83%-le. 2-metüülfenooli metüleerimisel oli saagis madalam, 43%, mis võis töö autorite arvates olla tingitud 2-metüülfenooli naabermetüülrühma steerilisest takistusest. [34]



Skeem 4. Fenoolide metüleerimine metüüljodiidiga. Allikas: [34]

Dimetüülsulfaati (DMS) on metüleerimise reagentina kasutatud juba 1835. aastast. Varasemalt on antud põhjalik ülevaade fenooli metüleerimisest DMS-ga ning erinevatest mõjutavatest teguritest. Ühes katseseerias leiti, et parima tulemuse annab lähtesegu, kus on 0,2 mooli fenooli 0,1 moolis dimetüülsulfaadis koos 0,3 mooli naatriumhüdroksiidi ja 0,2 mooli veega. Üks oluline erinevus DMS ja DMC vahel on, et DMS-l võivad reageerida mõlemad metüülrühmad samas kui DMC-l reageerib vaid üks metüülrühm. Uurimuses leiti, et esimene DMS metüülrühm reageerib sobivates tingimustes kiirelt fenooliga. Teine metüülrühm reageerib suure koguse vee juuresolekul aeglaselt, kuid madalama vee kogusega reageerib fenooliga efektiivselt ka teine DMS metüülrühm. Lisaks saadi uurimuses teada, et metüleerimise efektiivsust vähendab happeline või neutraalne vesikeskkond ning ka alkoholide sisaldus lahuses, kuna sellisel juhul toimub paralleelselt fenooli metüleerimisega konkureeriv vee või alkoholi hüdroksüülrühma metüleerimine. [35] Fenoolsete

ühendite metüleerimist dimetüülsulfaadiga on uuritud ka mikrolaine mõjul. See meetod on solvendivaba ning seda kasutatakse tihti rohelise keemia kontekstis. Läbiviidud uurimuses kasutati fenoolsete ühendite metüleerimiseks DMS, kaaliumhüdroksiidi ja alumiiniumoksiidi (Skeem 5). Resortsinooli metüleerimisel saadi 1,3-dimetoksübenseeni saagiseks 89% ning 5-MeRes metüleerimisel 3,5-DMT saagiseks 79%. Kirjeldatud uurimuse läbiviinud autorid on meetodi kitsaskohana välja toonud madala selektiivsuse fenoolse hüdroksüülrühma, alkoholi hüdroksüülrühma ja karboksüülhappe hüdroksüülrühma vahel, mistõttu toimus fenoolsetel ühenditel, mis sisaldasid lisaks alkoholi- või karboksüülrühma, mõlema rühma metüleerimine. [36]



Skeem 5. Fenoolide metüleerimine dimetüülsulfaadiga. Allikas: [36]

3. Metüleerimise meetodika

Metoodikas on välja toodud eksperimentaalses osas kasutatud materjalid ning kirjeldatakse, kuidas viidi bakalaureusetöös läbi metüleerimise katsed ja analüüsiitide tooteid.

3.1. Aparatuur ja kemikaalid

Käesolevas töös viidi reaktsioonid läbi rõhureaktoris (4566C või 4575A, Parr Instrument Company, Moline, IL, USA). Peamiselt kasutati väiksemat 100 mL rõhureaktorit, kuid suuremate kogustega juhtudel kasutati ka 500 mL mahuga rõhureaktorit. Reaktsioonianumad olid hastelloist C-276 (nikkel-kroom-molübdeeni sulam). Eksperimentide läbiviimisel kasutati magnetsegajat või rõhureaktori tiiviksegajat.

Töö eksperimentaalses osas kasutati 5-metüülresortsinooli (Virus Keemia Grupp, puhtus $\geq 99\%$), 2-metüülresortsinooli (Virus Keemia Grupp, puhtus $\geq 99\%$), 4-heksüülresortsinooli (Sigma-Aldrich, puhtus 98%), 3,5-dimetoksüfenooli (Sigma-Aldrich, 99%), 5-metoksüresortsinooli (Sigma-Aldrich, 98%), dimetüülkarbonaati (Sigma-Aldrich, puhtus $\geq 99\%$), diklorometaani (Honeywell, puhtus $\geq 99,9\%$), kloroformi (Fisher Chemical, puhtus $\geq 99,8\%$), kaaliumkarbonaati (Lach:ner, puhtus 97%), naatriumhüdrosiidi (Lach:ner, puhtus 99%), kaaliumhüdrosiidi (Lach:ner, puhtus $>85\%$), tseesiumkarbonaati (Sigma-Aldrich, puhtus 99%).

Analüüsid kasutati 3,5-dimetoksütolueeni (Alfa Aesar, puhtus 98%), 2,6-dimetoksütolueeni (Thermo Scientific, puhtus 98%), metanooli (Honeywell, puhtus $\geq 99,9\%$), etüülatsetaati (Honeywell, puhtus $\geq 99,5\%$), tolueeni (Lach:ner, 99,95%).

3.2. Eksperimentaalne osa

Eksperimentide läbiviimiseks võeti lähteaine, katalüsaator ja dimetüülkarbonaat. Seejärel pandi ained rõhureaktoris. Süsteem voolutati läbi 1 bar-i juures lämmastikuga, segamine oli 250 rpm. Süsteemi voolutati veel kolm korda 3 bar-i lämmastikuga. Reaktsioon toimus lämmastiku keskkonnas. Seejärel viidi süsteem vajalikule temperatuurile. Reaktsiooni lõppedes jahutati süsteem toatemperatuurini. Enne süsteemi lahti võtmist lasti välja sees olev rõhk. Reaktsioonisegu kanti tsentrifuugituubi. Produkt kontsentreeriti vaakumis.

3.3. Analüüs

Analüüsiks kasutati gaaskromatograaf/MS-FID Agilent 7890A GC System koos multifunktsionaalse automaatdosaatoriga CTC CombiPal. Kandegaasiks oli heelium. Töös kasutati kahte kolonni, esimene oli Agilent 122-10A6, 100m x 250 μm x 0,5 μm ja teine oli CP-Volamine, 30 m x 320 μm . Töös kasutati detektorina mass-spektromeetrit. Gaaskromatograafi temperatuuriprogramm dimetoksütolueeni määramiseks oli järgmine: kolonni algtemperatuur oli 100°C, 3 minutit, siis kuumutati kolonni 7°C minutis kuni 300°C-ni ja hoiti seal 4 minutit. Proovi süstiti jagamise suhtega 1:4. Gaaskromatograafi temperatuuriprogramm metanooli määramiseks oli järgmine: kolonni algtemperatuur oli 60°C, 1,6 minutit, siis kuumutati kolonni 50°C minutis kuni 230°C-ni ja hoiti seal 5 minutit, seejärel kuumutati kolonni 10°C minutis 250°C-ni ja hoiti 15 minutit.

Proovi süstiti jagamise suhtega 1:50. Töös kasutatud GC programmid olid varasemalt välja töötatud doktorant-nooremteadur Kati Muldma poolt.

Gaaskromatograaf mass-spektromeetrit kasutati nii kvalitatiivselt kui ka kvantitatiivselt proovide analüüsimiseks (spektrid lisades). Produktide identifitseerimiseks kasutati raamatukogu võrdlust. Selleks vaadati sarnasuse protsenti ning võrreldi kõige intensiivsemate fragmentide piike. 3,5-DMT ja 2,6-DMT saagis (%) määrati kalibratsioonigraafiku põhjal välisstandardiga. Kalibratsioonigraafiku koostamiseks valmistati esmalt standardlahused vahemikus 0,03-0,1% etüülatsetaadis. Seejärel koostati kalibratsioonigraafik. Kalibratsioonigraafikul oli oluline näitaja korrelatsioonikordaja R^2 , mis iseloomustas graafiku lineaarsust ja mis oli vähemalt 0,99. Graafikult saadi sirge võrrand $y = ax + b$, kus y oli piigi pindala, x kontsentratsioon, a sirge tõus ja b algordinaat. 3,5-DMT ja 2,6-DMT lahjendused tehti etüülatsetaadis selliselt, et need jäaksid kalibratsiooni vahemikku 0,03-0,1%. Dimetoksütolueeni sisaldus lahjenduses arvutati sirge võrrandi põhjal $x = \frac{y-b}{a}$. Selleks, et leida saagis reaktsioonisegus, võeti arvesse tehtud lahjendused ning 3,5-DMT ja 2,6-DMT kogus arvutati reaktsioonisegu massi peale. Reaktsiooni saagise (3,5-dimetoksütolueen või 2,6-dimetoksütolueen) kirjeldamiseks on töös kasutatud saagiseprotsenti, mis arvutati Valem 1 põhjal.

Valem 1. Saagiseprotsendi arvutamine

$$p(\text{saagis}) = \frac{n(\text{tegelik})}{n(\text{teoreetiline})} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{produkt}}[\text{mg}] \cdot M_{\text{läheteaine}} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{1000 \cdot M_{\text{produkt}} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot m_{\text{läheteaine}}[\text{g}]} \cdot 100\%$$

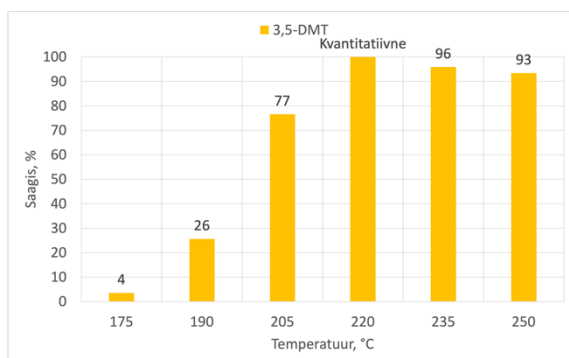
MeOH sisaldust uuriti sarnaselt dimetoksütolueeniga, kuid aine ja standardi lahjendused tehti tolueenis.

4. Metüleerimise optimaalsed tingimused ja järeldused

Selles peatükis on välja toodud katsetulemused, mis saadi 5-metüülresortsinooli, 2-metüülresortsinooli ja nende 1:1 segu dimetüülkarbonaadiga metüleerimisel. Töö eesmärgiks oli leida metüleerimise optimaalseid reaktsioonitingimusi. Täpsemalt uuriti temperatuuri, reaktsiooniaja, katalüsaatori koguse, alglahuse kontsentratsiooni ning katalüsaatori mõju saagisele. Lisaks uuriti dimetüülkarbonaadi taaskasutamist. Katsed viidi läbi võimalikult sarnastes tingimustes, vastavalt töökäigule, mida on kirjeldatud eksperimentaalses osas.

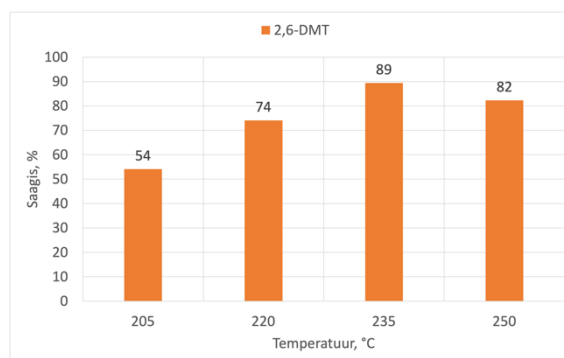
4.1. Temperatuuri mõju saagisele

Selleks, et uurida temperatuuri mõju saagisele, viidi metüleerimine läbi kolme erineva lähteainega (5-metüülresortsinooliga, 2-metüülresortsinooliga ja nende 1:1 seguga). Temperatuuri mõju saagisele uuriti temperatuuri vahemikus 175-250°C.



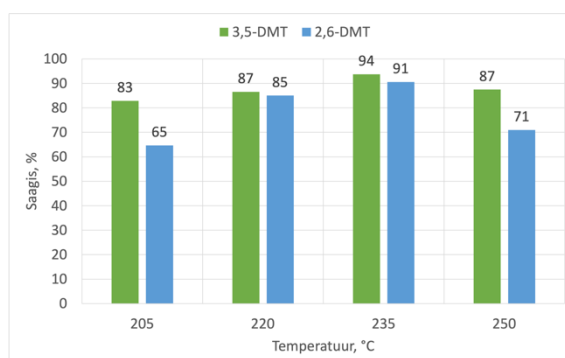
Joonis 2. Temperatuuri mõju saagisele.

Reaktsioonitingimused: 12,1 mmol 5-metüülresortsinooli
15 mL DMC-s (0,8 M), K₂CO₃ 10 mol%, 120 min



Joonis 3. Temperatuuri mõju saagisele.

Reaktsioonitingimused: 12,1 mmol 2-metüülresortsinooli
15 mL DMC-s (0,8 M), K₂CO₃ 10 mol%, 120 min



Joonis 4. Temperatuuri mõju saagisele. Reaktsioonitingimused: 6,0 mmol 5-metüülresortsinooli ja 6,0 mmol 2-metüülresortsinooli 15 mL DMC-s (0,8 M), K₂CO₃ 10 mol%, 120 min

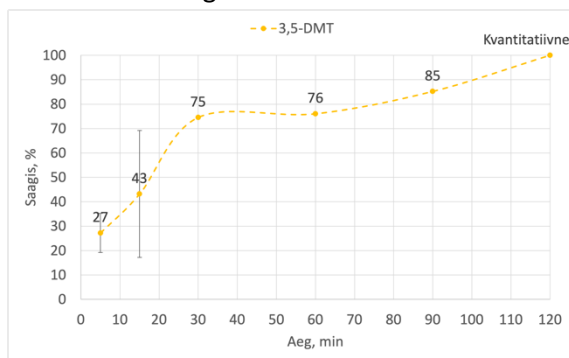
Joonisel 2 on toodud tulemused, mis saadi lähteainega 5-MeRes. Temperatuuridel 175°C ja 190°C oli 3,5-DMT saagis vähem kui 30%, mistõttu järgnevate lähteainetega neid temperatuure ei uuritud. Temperatuuril 205°C oli saagis 77% ning temperatuuridel 220-250°C oli saagis üle 90%. Kõige kõrgem saagis ehk kvantitatiivne saagis saadi temperatuuril 220°C. Kõrgematel temperatuuridel 235°C ja 250°C 3,5-DMT saagis mõnevõrra langes.

Joonistel 3 ja 4 on kirjeldatud tulemused, mis saadi lähteaine 2-MeRes ning 5-MeRes ja 2-MeRes 1:1 segu metüleerimisel. 2,6-DMT kõrgeim saagis 89% saadi temperatuuril 235°C ning ka 1:1 seguga oli nii 3,5-DMT kui ka 2,6-DMT kõrgeim saagis (vastavalt 94% ja 91%) temperatuuril 235°C. Üldiselt saadi temperatuuri mõju saagisele uurimisel kõrgemad tulemused 5-metüülresortsinooliga kui 2-metüülresortsinooliga.

Kirjanduse andmed DMC termostabiilsuse kohta on erinevad. Üldiselt on uuritud, et DMC-I on kõrge termostabiilsus vahemikus 300-350°C inertgaasi atmosfääris ja metüülkarbonaat on stabiilsem kui etüülkarbonaat [37]. Samas on ka viiteid, et osaline lagunemine võib toimuda madalamal temperatuuril, näiteks kuni 10,6% 240°C juures 2 tunni jooksul [38]. Sellest võib järeldada, et kõrgematel temperatuuridel võib aset leida juba osaline DMC lagunemine, mis mõjutab metüleerimise efektiivsust ja selgitab 3,5-DMT saagise langust.

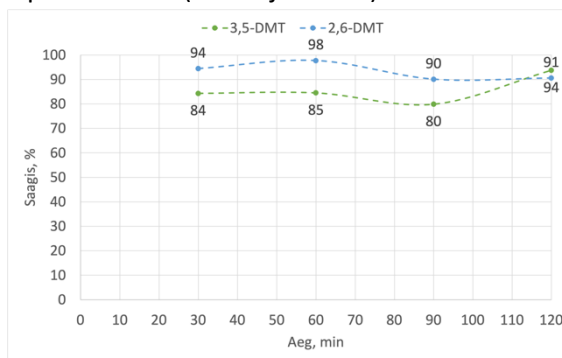
4.2. Reaktsiooniaja mõju saagisele

Reaktsiooniaja mõju saagisele uuriti vahemikus 5-120 min. Eesmärgiks oli leida lühim aeg, mille juures on reaktsioonisaagis võimalikult kõrge. Katsetes kasutati lähteainena 5-MeRes ning 5-MeRes ja 2-MeRes 1:1 segu. Katsed viidi läbi erinevatel temperatuuridel (220°C ja 235°C).



Joonis 5. Reaktsiooniaja mõju saagisele.

Reaktsioonitingimused: 12,1 mmol 5-metüülresortsinooli 15 mL DMC-s (0,8 M), K₂CO₃ 10 mol%, 220°C



Joonis 6. Reaktsiooniaja mõju saagisele.

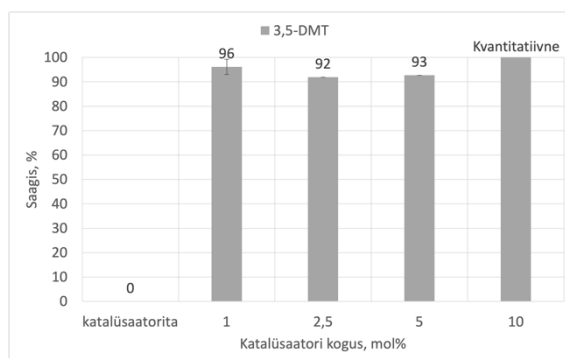
Reaktsioonitingimused: 6,0 mmol 5-metüülresortsinooli ja 6,0 mmol 2-metüülresortsinooli 15 mL DMC-s (0,8 M), K₂CO₃ 10 mol%, 235°C

Joonisel 5 on välja toodud katsete tulemused, mis saadi 5-metüülresortsinooliga. 5-metüülresortsinooliga viidi katsed läbi 220°C juures, mis andis temperatuuri mõju saagisele uurides parima tulemuse. Katsed viidi läbi ajavahemikus 5-120 min. Parim tulemus saadi temperatuuril 220°C kui reaktsioon oli kestnud 120 minutit. Juba 5-MeRes metüleerimisel 30 minutit 220°C juures oli reaktsioonisaagis 75%. GC-MS kromatogrammil oli näha 3,5-DMT ja osaliselt metüleeritud produkt. See tähendab, et esimese hüdroksüülrühma metüleerimine toimub kiiresti, kuid teise hüdroksüülrühma metüleerimine võtab aega, mistõttu on vajalik pikem reaktsiooniaeg. 5 minutilisele ja 15 minutilisele katsele tehti kaks paralleeli ning saadud tulemused kõikusid märgatavalt. Lühikese reaktsiooniajaga katsete puhul on oluline roll reaktsiooni kuumutamisel ning jahutamisel. Saadud tulemuste erinevus võib olla tingitud kuumutamise ning jahutamise erinevustest mõlemas paralleelis.

Joonisel 6 on välja toodud tulemused 5-MeRes ja 2-MeRes 1:1 segu metüleerimisel. Katsed viidi läbi temperatuuril 235°C, kuna sel temperatuuril saadi segu metüleerimisel parimad saagised mõlemale ühendile. Reaktsioonaja mõju saagisele uuriti vahemikus 30-120 min. 30 minuti juures oli 2,6-dimetoksütolueeni saagis 94% ning 3,5-dimetoksütolueeni saagis 84%, mis on kõrgem kui 30 minutiga ainult 5-MeRes metüleerimise 3,5-DMT saagis (Joonis 5). Tehtud katsete põhjal toimub 1:1 segu metüleerimine kiiremini kui ainult 5-MeRes metüleerimine. 2,6-dimetoksütolueeni saagis oli kõrgeim 60 minuti juures (98%) ning 3,5-dimetoksütolueeni saagis 120 minuti juures (94%). Joonisel 6 toodud graafiku järgi 2,6-DMT saagis langeb alates 60 minutist ning 3,5-DMT saagis langeb vahemikus 60-90 min.

4.3. K₂CO₃ koguse mõju saagisele

Töös uuriti, milline on vähim katalüsaatori kogus, mis tagaks kõrge saagise. Selleks tehti viis erineva katalüsaatori kogusega katset (10 mol% ehk 167 mg, 5 mol% ehk 84 mg, 2,5 mol% ehk 42 mg, 1 mol% ehk 17 mg ja ilma katalüsaatorita). Katalüsaatorina kasutati kaaliumkarbonaati ning lähteaineks oli 5-metüülresortsinool.

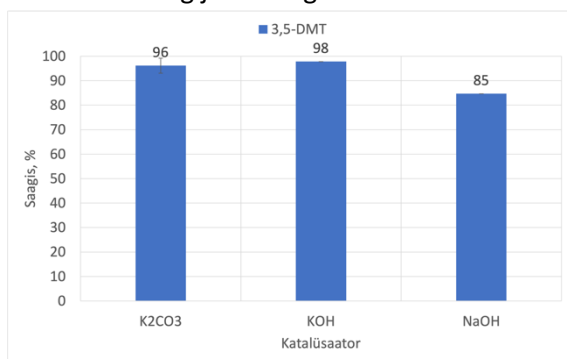


Joonis 7. Katalüsaatori koguse mõju saagisele. Reaktsioonitingimused: 12,1 mmol 5-metüülresortsinooli 15 mL DMC-s (0,8 M), K₂CO₃, 120 min, 220°C

Joonisel 7 on välja toodud 3,5-DMT saagised erineva katalüsaatori koguse korral. Ilma katalüsaatorita reaktsiooni ei toimunud. Kõikide katalüsaatorit sisaldavate katsetega saadi saagised üle 90%. Kuigi kõrgeim ehk kvantitatiivne saagis saadi katalüsaatori 10 mol% kogusega, siis andis väga kõrge saagisega tulemuse ka 1 mol% katalüsaatori lisamine. 1 mol% kaaliumkarbonaadiga tehti kolm paralleelkatset, mille keskmiseks tulemuseks saadi 96 ± 3%. Parimaks tulemuseks arvestati 1 mol% katalüsaatori kasutamine, millega kulub katalüsaatorit kümme korda vähem kui 10 mol% kogusega ning metüleerimise saagis on samas suurusjärgus. On võimalik, et katalüsaatori kogust saaks veelgi vähendada, kuid selleks tuleks katsed läbi viia suurtemate kogustega, et vältida väikese koguse katalüsaatori kaalumisel tekkivat viga (1 mol% katalüsaatorit oli läbiviidud katses 17 mg).

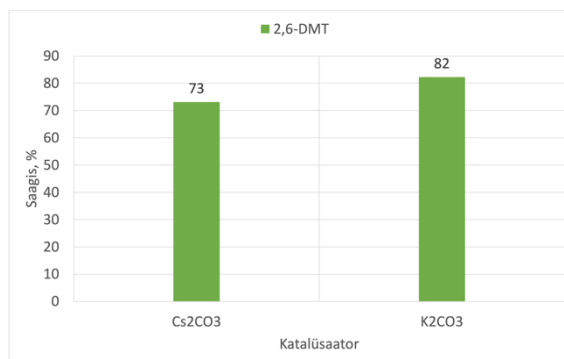
4.4. Katalüsaatori mõju saagisele

Bakalaureusetöös uuriti erinevate katalüsaatorite kasutamise mõju saagisele. 5-metüülresortsinooliga katsetes kasutati katalüsaatorina kaaliumkarbonaati, kaaliumhüdroksiidi ja naatriumhüdroksiidi, mida lisati 1 mol% ehk vastavalt 17 mg, 7 mg ja 5 mg. 2-metüülresortsinooliga katsetes kasutati kaaliumkarbonaati ning tseesiumkarbonaati, katalüsaatoreid lisati 10 mol% ehk vastavalt 167 mg ja 394 mg.



Joonis 8. Katalüsaatori mõju saagisele.

Reaktsioonitingimused: 12,1 mmol 5-metüülresortsinooli 15 mL DMC-s (0,8 M), katalüsaator 1 mol%, 120 min, 220°C



Joonis 9. Katalüsaatori mõju saagisele.

Reaktsioonitingimused: 12,1 mmol 2-metüülresortsinooli 15 mL DMC-s (0,8 M), katalüsaator 10 mol%, 120 min, 220°C

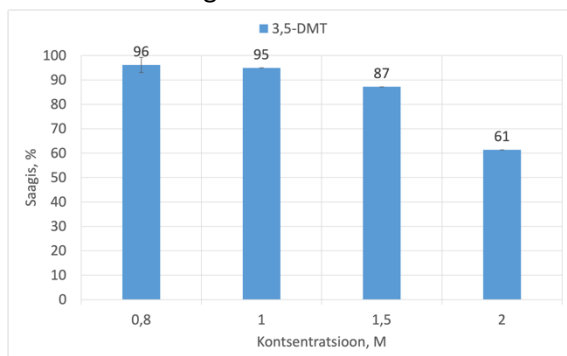
5-metüülresortsinooliga tehtud katsete tulemused on välja toodud Joonisel 8. Väga kõrged saagised andsid kaaliumkarbonaat (96%) ja kaaliumhüdroksiid (98%). Madalama, kuid siiski kõrge 3,5-DMT saagise andis ka NaOH kasutamine (85%). Selles lõputöös on peamiselt kasutatud kaaliumkarbonaati, kuna erinevate katalüsaatorite mõju uuriti töö lõpujärgus. Edaspidi võiks kaaluda ka kaaliumhüdroksiidi kasutamist metüleerimisel, millega on võimalik saavutada samaväärne saagis, kuid mida kulub madalama molaarmassi tõttu vähem kui kaaliumkarbonaati. Samas tuleks arvestada asjaoluga, et K₂CO₃ on reaktsioonil tekkivas metanoolis vähem lahustuv kui KOH. K₂CO₃ lahustub metanoolis 6 g/100 g metanooli kohta. [39] KOH lahustuvus metanoolis on ligikaudu 7 korda suurem, 40 g/ 100 g metanooli kohta. [40] Kaaliumkarbonaadi madalam lahustuvus metanoolis võiks teha selle kasutamise hõlpsamaks, kuna see ei lahustu reaktsioonisegus ning on seega ka paremini regenereeritav.

Joonisel 9 on esitatud tulemused, mis saadi 2-metüülresortsinooliga metüleerimisel. Tseesiumkarbonaadiga saadi 2,6-dimetoksütolueeni saagiseks 73%. Kaaliumkarbonaadiga metüleerimisel oli aga saagis ligi 10% kõrgem ehk 82%. Katalüsaatori mõju saagisele 2-MeRes uuriti töö varasemas järgus, mistõttu kasutati nende katsetulemuste põhjal edasistes eksperimentides kaaliumkarbonaati, mis andis kõrgema saagise.

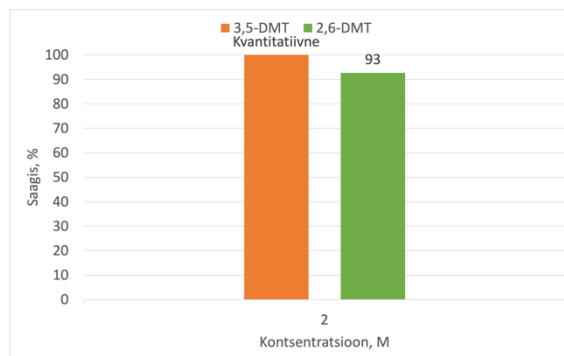
4.5. Kontsentratsiooni mõju saagisele

Uurimistöös sooviti leida võimalikult kõrge algahuse kontsentratsioon, millega reaktsiooni saagis oluliselt ei lange. Eksperimentides muudeti lähteaine kogust, DMC kogus oli katsetes sama. Varasemalt olid katsed tehtud 0,8M lahusega, mis vastab 5-MeRes ja DMC 1:15 moolkvalendile. Töös uuriti veel kontsentratsioone 1M, 1,5M ja 2M, mis vastavad 5-metüülresortsinooli ja DMC moolkvalendile 1:12. 1:8 ja 1:6. Katsed viidi peamiselt läbi 5-metüülresortsinooliga ning lisaks

uuriti 5-metüülresortsinooli ja 2-metüülresortsinooli 1:1 segu metüleerimist kõrgema alglahuse kontsentratsiooniga.



Joonis 10. Kontsentratsiooni mõju saagisele.
Reaktsioonitingimused: 5-metüülresortsinool 15 mL
DMC-s, K₂CO₃ 1 mol%, **120 min**, 220°C



Joonis 11. Kontsentratsiooni mõju saagisele.
Reaktsioonitingimused: 5-metüülresortsinool ja 2-
metüülresortsinool 15 mL DMC-s, K₂CO₃ 1 mol%, **240 min**, 220°C

Joonisel 10 on toodud tulemused, mis saadi 5-MeRes metüleerimisel erineva alglahuse kontsentratsiooniga. Kõige paremad 3,5-dimetoksütolueeni saagised saadi lahustega, mille kontsentratsioon oli 0,8M ja 1M. Saagised erinesid 1% võrra – 0,8M lahusega oli saagis 96% ning 1M lahusega 95%. Kontsentratsiooni edasisel tõstmisel saagis langes märgatavalt. 1,5M alglahusega oli saagis 87% ning 2M lahusega 61%. Seega andsid parima ja sisuliselt võrdväärse tulemuse katsed, kus alglahuse kontsentratsioon oli 0,8M ja 1M. Töös tehti ka lisakatse, kus alglahuse kontsentratsiooniks võeti 2M ning pikendati reaktsiooniaega 120 minutilt 240 minutile. Sellisel juhul oli saagis oluliselt kõrgem, 91%, mis on 120 minutilisest katsest 30% võrra suurem. See tähendab, et kõrgema kontsentratsiooniga alglahusega metüleerides ei ole limiteerivaks mitte DMC kogus, vaid reaktsiooniaeg ning pikema reaktsiooniajaga on võimalik metüleerida kontsentreeritumaid alglahuseid.

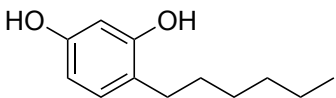
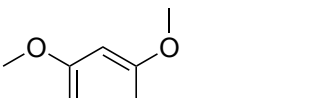
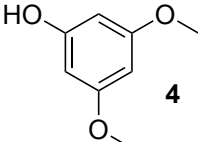
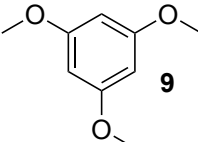
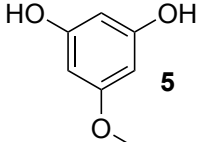
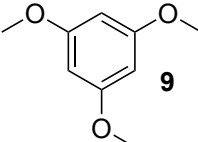
Lisaks uuriti, kuidas metüleerub 2M 5-metüülresortsinooli ja 2-metüülresortsinooli 1:1 segu, reaktsiooniajaks võeti 240 minutit. Joonisel 11 on kujutatud katse tulemused – 3,5-dimetoksütolueeni saagis oli kvantitatiivne ja 2,6-dimetoksütolueeni saagis 93%. 5-MeRes DMC-ga metüleerimiseks leitud optimaalsed tingimused on seega ülekantavad ka 5-MeRes ja 2-MeRes 1:1 segu DMC-ga metüleerimiseks. Alglahuse kontsentratsioon tuleks valida vastavalt sellele, kas eksperiment soovitakse läbi viia madalama alglahuse kontsentratsiooniga ja lühema reaktsiooniajaga või vastupidi suurema alglahuse kontsentratsiooniga (tekib rohkem produkti) ja pikema reaktsiooniajaga.

4.6. Katsed teiste fenoolidega

Bakalaureusetöö üheks eesmärgiks oli uurida, kuidas sobivad 5-metüülresortsinooli dimetüülkarbonaadiga metüleerimise optimaalsed tingimused teiste fenoolsete ühendite metüleerimiseks. Katsed viidi läbi kolme erineva lähteainega, milleks olid 4-heksüülresortsinool, 3,5-dimetoksüfenool ja 5-metoksüresortsinool. Katsed viidi läbi samades tingimustes, nagu 5-metüülresortsinooliga ning järgiti eksperimentaalses osas kirjeldatud eeskirja. Teiste fenoolidega katsete saagiseid analüüsiti standardite puudumise tõttu erinevalt. Kõigepealt tehti õhukesekihikromatograafia (100% diklorometaan) ja seejärel puhastati produktid

kolonnkromatograafiaga (100% kloroform). Produkt kontsentreeriti vaakumis. Produktide struktuur määrati tuumamagnetresonants-spektroskoopiaga (TMR, spektrid lisades). Saagis (%) arvutati Valem 1 järgi.

Tabel 3. Katsed teiste fenoolidega. Reaktsioonitingimused: lähteaine dimetüülkarbonaadis (0,5 M-0,7 M), K₂CO₃ 1,2 mol%-1,6 mol%, 120 min, 220°C. ^aProdukti saagis (%) vastab isoleeritud saagisele

Lähteaine	Produkt	Saagis, % ^a
<p>4-heksüülresortsinool</p>  <p>3</p>	<p>1-heksüül-2,4-dimetoksübenseen</p>  <p>8</p>	96
<p>3,5-dimetoksüfenool</p>  <p>4</p>	<p>1,3,5-trimetoksübenseen</p>  <p>9</p>	93
<p>5-metoksüresortsinool</p>  <p>5</p>	<p>1,3,5-trimetoksübenseen</p>  <p>9</p>	78

Tabelis 3 on toodud tulemused, mis saadi erinevate fenoolsete ühendite metüleerimisel dimetüülkarbonaadiga. Kõrged saagised andsid 4-heksüülresortsinooli ja 3,5-dimetoksüfenooli metüleerimine, vastavalt 96% ja 93%. Seega võib järeldada, et pikem alküülrühm ning metoksü funktsionaalrühmad ei sega hüdroksüülrühma efektiivset metüleerimist. Samas on 5-metoksüresortsinooli, millel on kaks hüdroksüülrühma ja üks metoksürühm, metüleerimisel saadud 1,3,5-trimetoksübenseeni saagiseks 78%. 5-metüülresortsinooli DMC-ga metüleerimise optimaalsete tingimuste kasutamist teiste fenoolsete ühendite peal tuleks veel täiendavalt uurida ning laiendada lähteainete valikut. Tehtud katsed annavad esialgse hinnangu, kuidas mõjutavad metüleerimise efektiivsust pikem alküülrühm ning metoksürühm.

4.7. Dimetüülkarbonaadi taaskasutamine

DMC moodustab aseptroope vee, alkoholide ja süsivesinikega [27]. 5-MeRes metüleerimisel tekib 3,5-DMT, MeOH ja CO₂ (Skeem 3) ning DMC moodustab reaktsioonisegus MeOH-ga aseptroobi. Aseptroobi tekkimine raskendab DMC taaskasutamist, mistõttu oli töö üheks eesmärgiks uurida dimetüülkarbonaadi taaskasutamist samasuguses katses ning seejuures teha kindlaks, kuidas mõjutab metüleerimise efektiivsust MeOH sisaldus reagensis. Selleks tehti kolm katset, milles teises ja kolmandas kasutati reagensina eelnevast reaktsioonist saadud destillaati ehk dimetüülkarbonaadi ja metanooli lahust. Dimetüülkarbonaadi ja metanooli lahust eraldati produktist rotaatoraurustil. Metanooli sisaldus määrati GC-MS analüüsiga kaks korda – reaktsioonisegus ning destillaadis.

Tabel 4. Dimetüülkarbonaadi taaskasutamine. Reaktsioonitingimused: 5-metüülresortsinool dimetüülkarbonaadis (1M), K₂CO₃ 1 mol%, 120 min, 220°C. ^aMääratud GC-MS analüüsiga. ^b2. katses on reagentina kasutatud 1. katsest saadud DMC ja MeOH destillaati ning 3. katses 2. katsest saadud DMC ja MeOH destillaati

Katse number	5-MeRes, g	DMC, mL	3,5-DMT saagis, %	MeOH reaktsioonisegus, % ^a	MeOH destillaadis, % ^a
1	9,3	75	90	7	1
Katse number	5-MeRes, g	DMC ja MeOH destillaat ^b , mL	3,5-DMT saagis, %	MeOH reaktsioonisegus, % ^a	MeOH destillaadis, % ^a
2	4,6	37,8	90	7	2
3	2,3	18,6	Kvantitatiivne	7	1

Katsetulemused on toodud Tabelis 4. Katseid alustati 75 mL DMC kogusega. Esimese katse lõpus sisaldas reaktsioonisegu 7% metanooli. Pärast reagenti kokku kogumist oli MeOH sisaldus lahuses 1% ning reagenti õnnestus järgmiseks katseks koguda 37,8 mL. Ka teise katse puhul sisaldas reaktsioonisegu lõpus 7% metanooli, pärast kogumist oli aga metanooli sisaldus dimetüülkarbonaadi ja metanooli lahuses 2%. Kolmandaks katseks koguti reagenti 18,6 mL. Kolmanda katse puhul oli metanooli sisaldus reaktsiooni lõpus ning pärast kogumist sarnane eelmiste katsetega ehk esialgu 7% ja pärast lahuse kokku kogumist 1%. Teises ja kolmandas katses, kus kasutati reagentina DMC ja MeOH lahust, milles MeOH sisaldus oli 1-2%, oli reaktsionisaagis vähemalt 90%. Seega ei sega 1-2% metanooli sisaldus metüleerimist. Dimetüülkarbonaadi taaskasutamine võiks aga olla veelgi efektiivsem (saaks teha rohkem järjestikkuseid katseid) kui koguda järgmiseks reaktsiooniks reagent selliselt, et võimalikult väike osa sellest läheb kaduma.

5. Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli välja selgitada, millised on 5-metüülresortsinooli dimetüülkarbonaadiga metüleerimise optimaalsed tingimused. Eksperimentaalse töö käigus leiti, et kõige efektiivsemalt metüleerub 5-MeRes DMC-ga järgmistel tingimustel:

- temperatuur 220°C,
- reaktsiooniaeg 120 min,
- katalüsaator K₂CO₃,
- K₂CO₃ kogus 1 mol%,
- alglahuse kontsentratsioon 1 M.

Sellistel tingimustel oli 3,5-dimetoksütolueeni saagis 95%. Mudelühendiga leitud optimaalseid dimetüülkarbonaadiga metüleerimise tingimusi kasutati teiste fenoolsete ühendite metüleerimiseks, et uurida reaktsioonitingimuste kasutatavust erinevaid funktsionaalrühmi sisaldavatel fenoolidel. 4-heksüülresortsinooli, 3,5-dimetoksüfenooli ja 5-metoksüresortsinooli dimetüülkarbonaadiga metüleerimisel saadi, 5-metüülresortsinooli dimetüülkarbonaadiga metüleerimise optimaalsetel tingimustel, saagised vastavalt 96%, 93% ja 78%. Tulemuste põhjal sobivad bakalaureusetöös leitud dimetüülkarbonaadiga metüleerimise optimaalsed tingimused ka teiste fenoolsete ühendite metüleerimiseks ning neid on seega võimalik edaspidi kasutada fenoolide omaduste muundamiseks, et seeläbi laiendada nende kasutusala. Edasistes katsetes on vajalik selliste funktsionaalrühmadega fenoolsete ühendite dimetüülkarbonaadiga metüleerimise uurimine, antud töös leitud optimaalsetel tingimustel, mida käesolevas töös ei käsitletud, näiteks karboksüülrühma või alkoholi hüdroksüülrühma sisaldavad fenoolid, mille puhul on varasemates uuringutes leitud, et nende funktsionaalrühmade sisaldus fenoolis langetab fenoolse hüdroksüülrühma metüleerimise efektiivsust, kuna toimub konkureeriv reaktsioon.

Töös kasutati metüleerimise reagentina dimetüülkarbonaati, mille kasutamine on ohutum võrreldes mõningate alternatiivsete reagentidega, nagu metüülhaliidid ja dimetüülsulfaat. Fenoolsete ühendite metüleerimisel dimetüülkarbonaadiga saadi kõrged saagised. Lisaks uuriti töös dimetüülkarbonaadi taaskasutamist ning leiti, et 1-2% metanooli sisaldus reagentis ei sega oluliselt dimetüülkarbonaadiga metüleerimise efektiivsust. 3,5-dimetoksütolueeni saagis oli vähemalt 90%. Seega on edasine dimetüülkarbonaadi metüleerimise reagentina kasutamine põhjendatud.

Tänuavaldused

Autor soovib tänada suurt hulka inimesi, kes teda selle lõputöö kirjutamisel abistasid. Suurimad tänud bakalaureusetöö juhendajale Kristiina Kaldasele toetuse, suunamise ning kannatlikkuse eest ja kõigile teistele Tallinna Tehnikaülikooli Tööstuskeemia labori liikmetele, kes autorit oma teadmiste ning oskustega aitasid. Eriline tänu ka Kati Muldmale ja Estelle Silmale, kes aitasid analüüsides ja katsete eksperimentaalse osaga. Samuti on autor tänulik toe ja julgustuse eest, mida andsid talle tema perekond ja lähedased. Lisaks soovib autor tänada Viru Keemia Gruppi, kellelt saadi töös kasutatavad ained 2-metüülresortsinool ja 5-metüülresortsinool.

Kasutatud kirjanduse loetelu

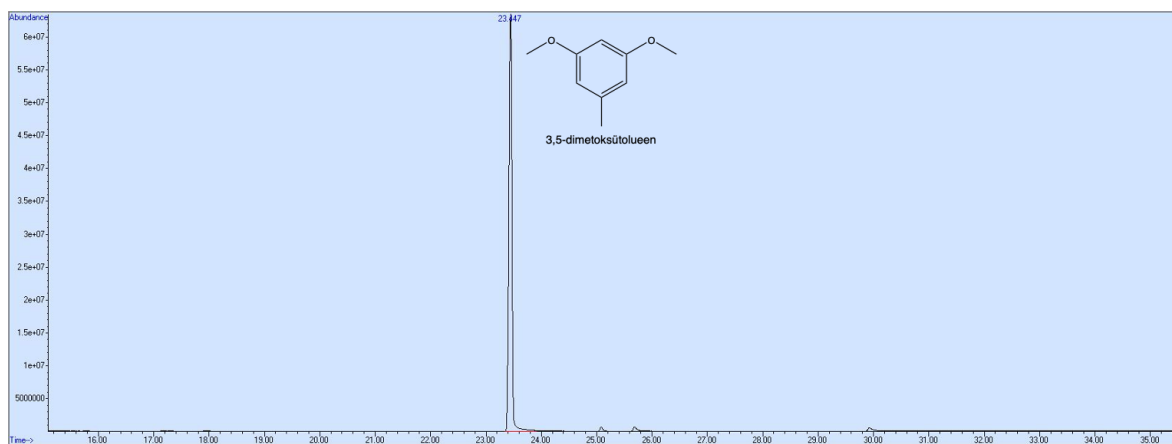
- [1] E. Jürs and E. Reinsalu, *EESTI PÕLEVKIVI TÖÖTLEMINE*, Reinsalu E. TTÜ mäeinstituut, 2015.
- [2] J. Habicht and U. Mäeorg, "Coupling of resorcinols in retorted kukersite semi-coke," *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, vol. 63, pp. 75–85, 2014, doi: 10.3176/proc.2014.1.10.
- [3] A. Niidu, "A potential route towards new methods for extracting value from shale oil side stream," *Oil Shale*, vol. 36, no. 2S, pp. 128–141, 2019, doi: 10.3176/OIL.2019.2S.04.
- [4] "Synthetic and Natural Phenols - J.H.P. Tyman - Google Books." Accessed: May 23, 2024. [Online]. Available: https://books.google.ee/books?hl=en&lr=&id=WtEbOaX7WUEC&oi=fnd&pg=PP1&dq=phenols+use+cases&ots=aFygkXE_9l&sig=qDT6f2fTRLS1ikItFvU5YtVpyL8&redir_esc=y#v=onepage&q=phenols%20use%20cases&f=false
- [5] "Orcinol, 98%, Thermo Scientific Chemicals | Fisher Scientific." Accessed: May 23, 2024. [Online]. Available: <https://www.fishersci.ca/shop/products/orcinol-98-thermo-scientific/p-4229318#>
- [6] "2-Methylresorcinol, 98%, Thermo Scientific Chemicals | Fisher Scientific." Accessed: May 23, 2024. [Online]. Available: <https://www.fishersci.ca/shop/products/2-methylresorcinol-98-thermo-scientific-1/AC364740250?searchHijack=true&searchTerm=2-methylresorcinol-98-thermo-scientific-1&searchType=Rapid&matchedCatNo=AC364740250>
- [7] "4-Hexylresorcinol, 98%, Thermo Scientific Chemicals | Fisher Scientific." Accessed: May 23, 2024. [Online]. Available: <https://www.fishersci.ca/shop/products/4-hexylresorcinol-98-thermo-scientific/AC197921000?searchHijack=true&searchTerm=4-hexylresorcinol-98-thermo-scientific&searchType=Rapid&matchedCatNo=AC197921000>
- [8] "3,5-Dimethoxyphenol, 98%, Thermo Scientific Chemicals | Fisher Scientific." Accessed: May 23, 2024. [Online]. Available: <https://www.fishersci.ca/shop/products/3-5-dimethoxyphenol-98-thermo-scientific/AAB2228318?searchHijack=true&searchTerm=3-5-dimethoxyphenol-98-thermo-scientific&searchType=Rapid&matchedCatNo=AAB2228318>
- [9] "5-Methoxyresorcinol, 95%, Thermo Scientific Chemicals | Fisher Scientific." Accessed: May 23, 2024. [Online]. Available: <https://www.fishersci.ca/shop/products/5-methoxyresorcinol-95-thermo-scientific/AAH61996MD?searchHijack=true&searchTerm=5-methoxyresorcinol-95-thermo-scientific&searchType=Rapid&matchedCatNo=AAH61996MD>
- [10] F. Pérez-Caballero, A. L. Peikolainen, M. Uibu, R. Kuusik, O. Volobujeva, and M. Koel, "Preparation of carbon aerogels from 5-methylresorcinol-formaldehyde gels," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 108, no. 1–3, pp. 230–236, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.04.006.
- [11] J. Hładyszowski, L. Zubik, and A. Kozubek, "Quantum mechanical and experimental oxidation studies of pentadecylresorcinol, olivetol, orcinol and resorcinol," *Free Radic Res*, vol. 28, no. 4, pp. 359–368, 1998, doi: 10.3109/10715769809070804.
- [12] K. Yazar, A. Boman, and C. Lidén, "P-Phenylenediamine and other hair dye sensitizers in Spain," *Contact Dermatitis*, vol. 66, no. 1, pp. 27–32, Jan. 2012, doi: 10.1111/j.1600-0536.2011.01979.x.

- [13] K. Yazar, A. Boman, and C. Lidén, "Potent skin sensitizers in oxidative hair dye products on the Swedish market," *Contact Dermatitis*, vol. 61, no. 5, pp. 269–275, Nov. 2009, doi: 10.1111/j.1600-0536.2009.01612.x.
- [14] K. Miyake and T. D. Lash, "Preparation of tripyrrane analogues from resorcinol and 2-methylresorcinol for applications in the synthesis of new benzoporphyrin systems," *Chemical Communications*, vol. 4, no. 2, pp. 178–179, 2004, doi: 10.1039/b313229n.
- [15] Z. Xin, F. Sanda, and T. Endo, "Synthesis and characterisation of coloured monomers based on 2-methylresorcinol." [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/dyepig
- [16] "Peenkeemiatooted - Viru Keemia Grupp." Accessed: May 21, 2024. [Online]. Available: <https://www.vkg.ee/peenkeemiatooted/>
- [17] G. Scalliet *et al.*, "Scent evolution in Chinese roses," *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 105, no. 15, pp. 5927–5932, Apr. 2008, doi: 10.1073/PNAS.0711551105/SUPPL_FILE/0711551105SI.PDF.
- [18] G. Scalliet *et al.*, "Biosynthesis of the major scent components 3,5-dimethoxytoluene and 1,3,5-trimethoxybenzene by novel rose O-methyltransferases," *FEBS Lett*, vol. 523, no. 1–3, pp. 113–118, Jul. 2002, doi: 10.1016/S0014-5793(02)02956-3.
- [19] H. Kang, C. Torruellas, J. Liu, and M. C. Kozlowski, "Total Synthesis of Chaetoglobin A via Catalytic, Atroposelective Oxidative Phenol Coupling," *Org Lett*, vol. 20, no. 18, pp. 5554–5558, Sep. 2018, doi: 10.1021/ACS.ORGLETT.8B02183/SUPPL_FILE/OL8B02183_SI_001.PDF.
- [20] H. Kang, C. Torruellas, and M. C. Kozlowski, "Asymmetric Total Synthesis of Chaetoglobin A," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 88, no. 11, pp. 6691–6703, Jun. 2023, doi: 10.1021/ACS.JOC.3C00002/SUPPL_FILE/JO3C00002_SI_001.PDF.
- [21] R. P. Dias, M. H. Schammel, K. P. Reber, and J. D. Sivey, "Applications of 1,3,5-trimethoxybenzene as a derivatizing agent for quantifying free chlorine, free bromine, bromamines, and bromide in aqueous systems," *Analytical Methods*, vol. 11, no. 43, pp. 5521–5532, Nov. 2019, doi: 10.1039/C9AY01443H.
- [22] "Safety Data Sheet."
- [23] "2,6-Dimethoxytoluene, 98%, Thermo Scientific Chemicals | Fisher Scientific." Accessed: May 23, 2024. [Online]. Available: <https://www.fishersci.ca/shop/products/2-6-dimethoxytoluene-98-thermo-scientific/AAB2260622?searchHijack=true&searchTerm=2-6-dimethoxytoluene-98-thermo-scientific&searchType=Rapid&matchedCatNo=AAB2260622>
- [24] "1,3,5-Trimethoxybenzene, 99%, Thermo Scientific Chemicals | Fisher Scientific." Accessed: May 23, 2024. [Online]. Available: <https://www.fishersci.ca/shop/products/1-3-5-trimethoxybenzene-99-thermo-scientific/AC160550100?searchHijack=true&searchTerm=1-3-5-trimethoxybenzene-99-thermo-scientific&searchType=Rapid&matchedCatNo=AC160550100>
- [25] P. T. Anastas and J. C. Warner, "What is green chemistry?," *Green Chemistry*, pp. 11–20, Nov. 2000, doi: 10.1093/OSO/9780198506980.003.0002.
- [26] P. Tundo, M. Musolino, and F. Aricò, "The reactions of dimethyl carbonate and its derivatives," *Green Chemistry*, vol. 20, no. 1, pp. 28–85, Jan. 2018, doi: 10.1039/C7GC01764B.
- [27] P. Tundo and M. Selva, "The chemistry of dimethyl carbonate," *Acc Chem Res*, vol. 35, no. 9, pp. 706–716, Sep. 2002, doi: 10.1021/AR010076F/ASSET/IMAGES/LARGE/AR010076FH00019.JPEG.

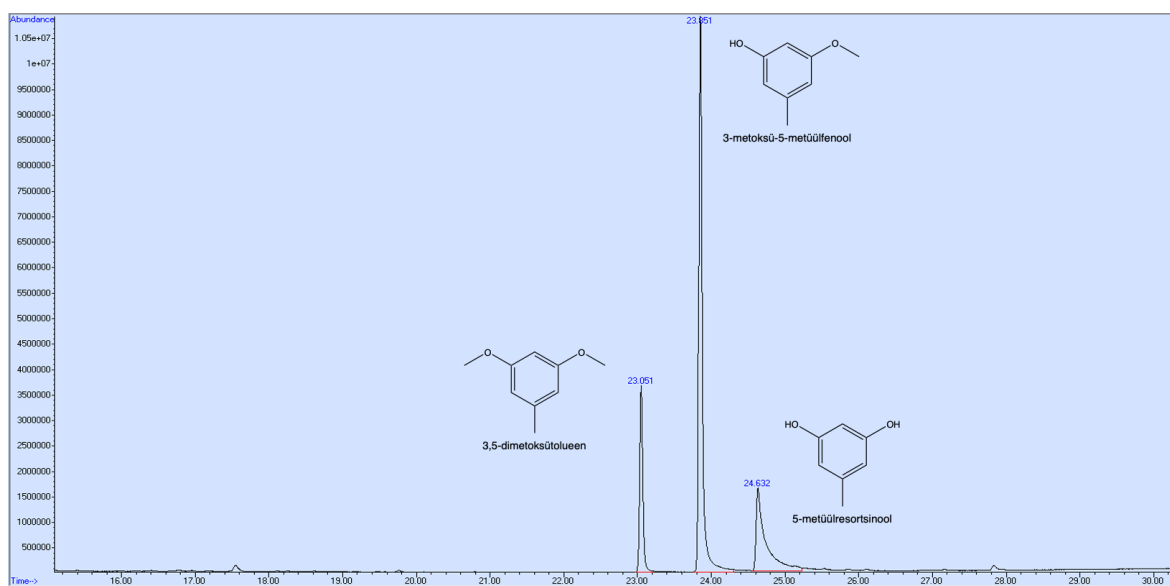
- [28] N. Keller, G. Rebmann, and V. Keller, "Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis," *J Mol Catal A Chem*, vol. 317, no. 1–2, pp. 1–18, Feb. 2010, doi: 10.1016/J.MOLCATA.2009.10.027.
- [29] F. Aricò and P. Tundo, "Dimethyl carbonate as a modern green reagent and solvent," *Russian Chemical Reviews*, vol. 79, no. 6, pp. 479–489, Aug. 2010, doi: 10.1070/RC2010V079N06ABEH004113.
- [30] P. Tundo, S. Bressanello, A. Loris, and G. Sathicq, "Direct synthesis of N-methylurethanes from primary amines with dimethyl carbonate," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 77, no. 10, pp. 1719–1725, Oct. 2005, doi: 10.1351/PAC200577101719/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [31] S. Ouk, S. Thiébaud, E. Borredon, and P. Le Gars, "Dimethyl carbonate and phenols to alkyl aryl ethers via clean synthesis," *Green Chemistry*, vol. 4, no. 5, pp. 431–435, Oct. 2002, doi: 10.1039/B203353B.
- [32] J. Q. Nie, H. W. Chen, Q. H. Song, B. Liao, and Q. X. Guo, "O-methylation of the phenolic bio-oil with dimethyl carbonate in an ionic liquid [bmim]Cl," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 10, pp. 5722–5726, Oct. 2010, doi: 10.1021/EF1008659/ASSET/IMAGES/LARGE/EF-2010-008659_0002.JPEG.
- [33] G. Brieger, D. Hachey, and T. Nestrick, "A"-methyl-Ar,-nitro-Ar-nitrosoguanidme used in references 3-5," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 2, no. 2, p. 1683, 1943, Accessed: May 16, 2024. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [34] N. Sato and H. Endo, "Methylation of phenolic hydroxyl group and demethylation of anisoles," *J Chem Res*, no. 4, pp. 229–230, 2009, doi: 10.3184/030823409X431328.
- [35] H. F. Lewis, S. Shaffer, W. Trieschmann, and H. Cogan, "Identification of Pure Organic Compounds," *Ber*, 1895. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [36] M. M. Heravi, N. Z. Ahari, H. A. Oskooie, and M. Ghassemzadeh, "Solid state S-methylation of thiols and O-methylation of phenols and naphthols with dimethyl sulfate under microwave irradiation," *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem*, vol. 180, no. 7, pp. 1701–1712, Jul. 2005, doi: 10.1080/10426500590885165.
- [37] J. Lamb, C. J. Orendorff, E. P. Roth, and J. Langendorf, "Studies on the Thermal Breakdown of Common Li-Ion Battery Electrolyte Components," *J Electrochem Soc*, vol. 162, no. 10, pp. A2131–A2135, 2015, doi: 10.1149/2.0651510jes.
- [38] Y. Fernandes, A. Bry, and S. de Persis, "Thermal degradation analyses of carbonate solvents used in Li-ion batteries," *J Power Sources*, vol. 414, pp. 250–261, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.077.
- [39] V. A. Stenger, "Solubilities of Various Alkali Metal and Alkaline Earth Metal Compounds in Methanol," *J Chem Eng Data*, vol. 41, no. 5, pp. 1111–1113, 1996, doi: 10.1021/JE960124K.
- [40] A. G. Murray, "The Solubility of Sodium and Potassium Hydroxides in Methyl and Ethyl Alcohols," *JAOAC Int*, vol. 12, no. 3, pp. 309–309, Aug. 1929, doi: 10.1093/JAOAC/12.3.309.

Lisad

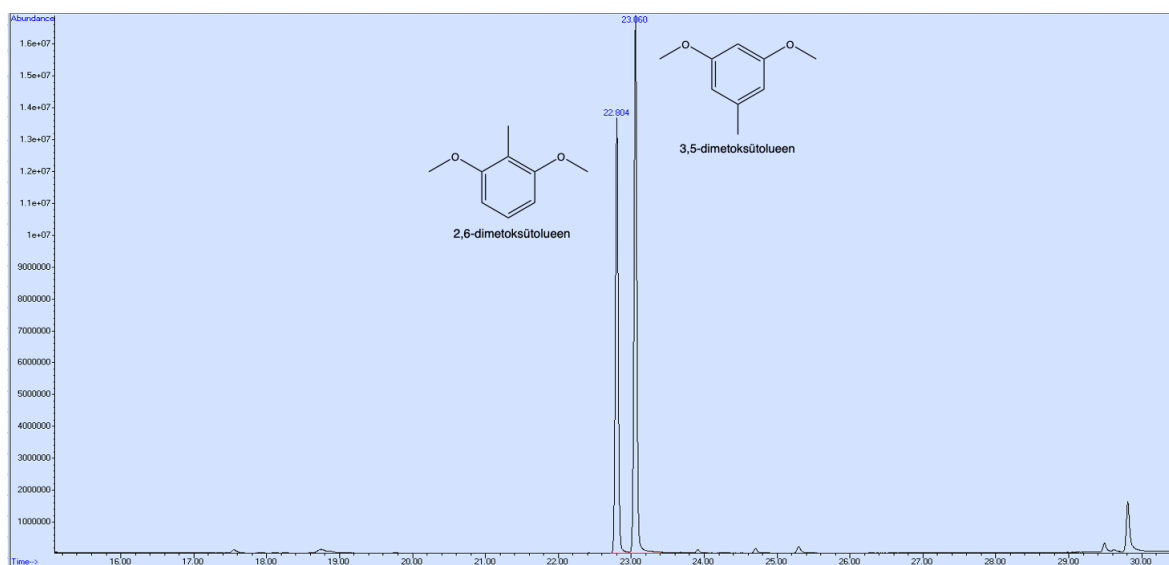
Lisa 1. 3,5-DMT kõrge saagise GC-MS kromatogramm



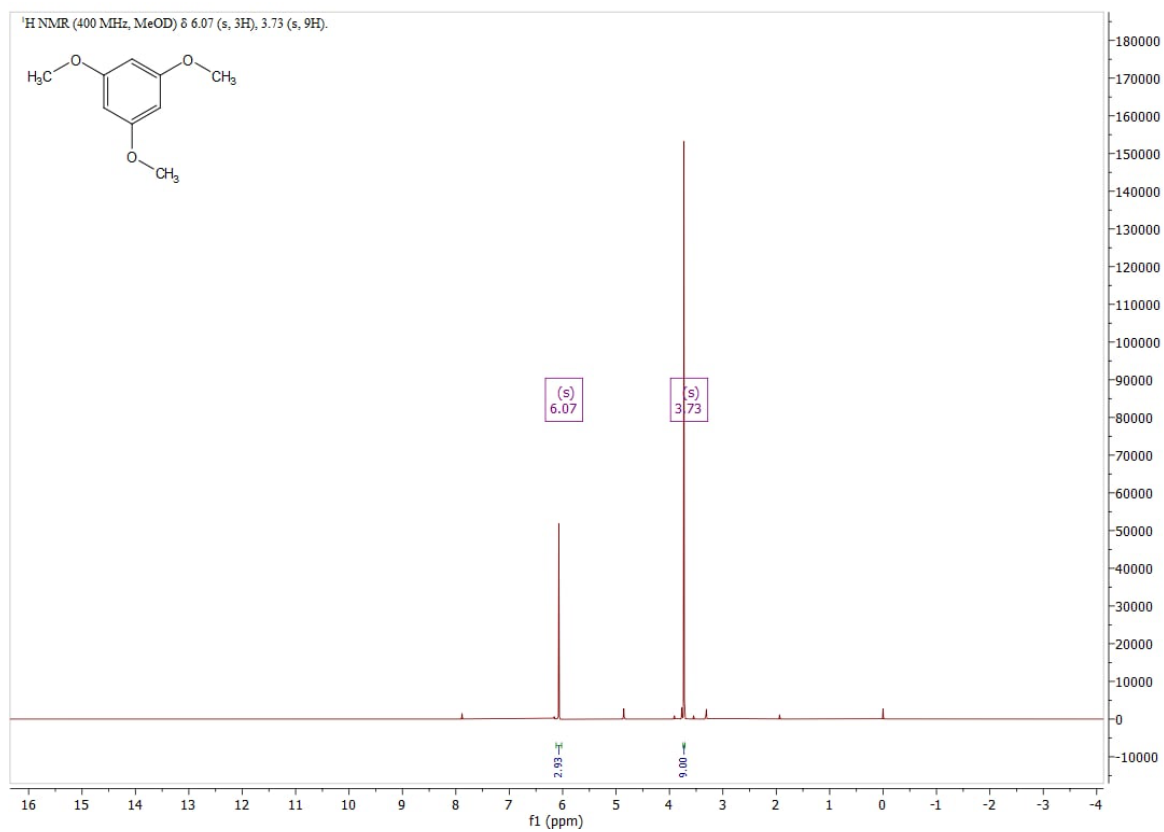
Lisa 2. 3,5-DMT madala saagise GC-MS kromatogramm



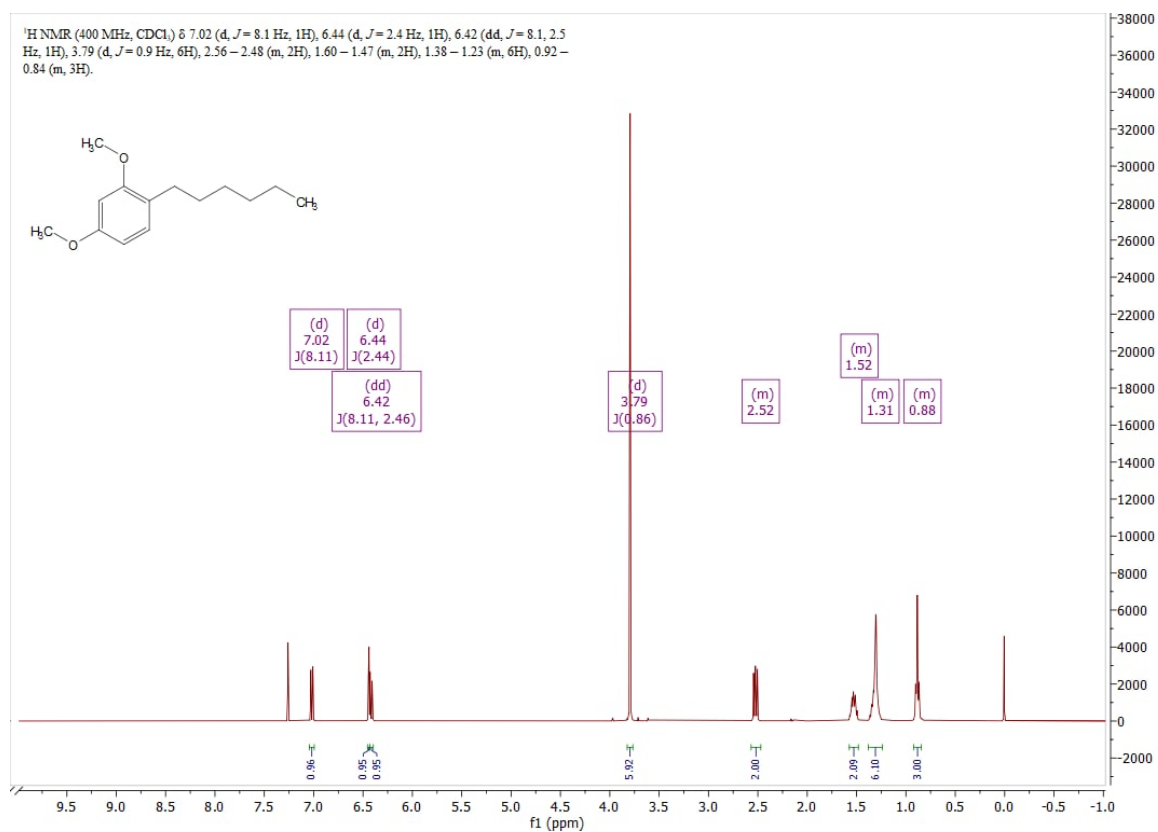
Lisa 3. 3,5-DMT ja 2,6-DMT segu kõrge saagise GC-MS kromatogramm



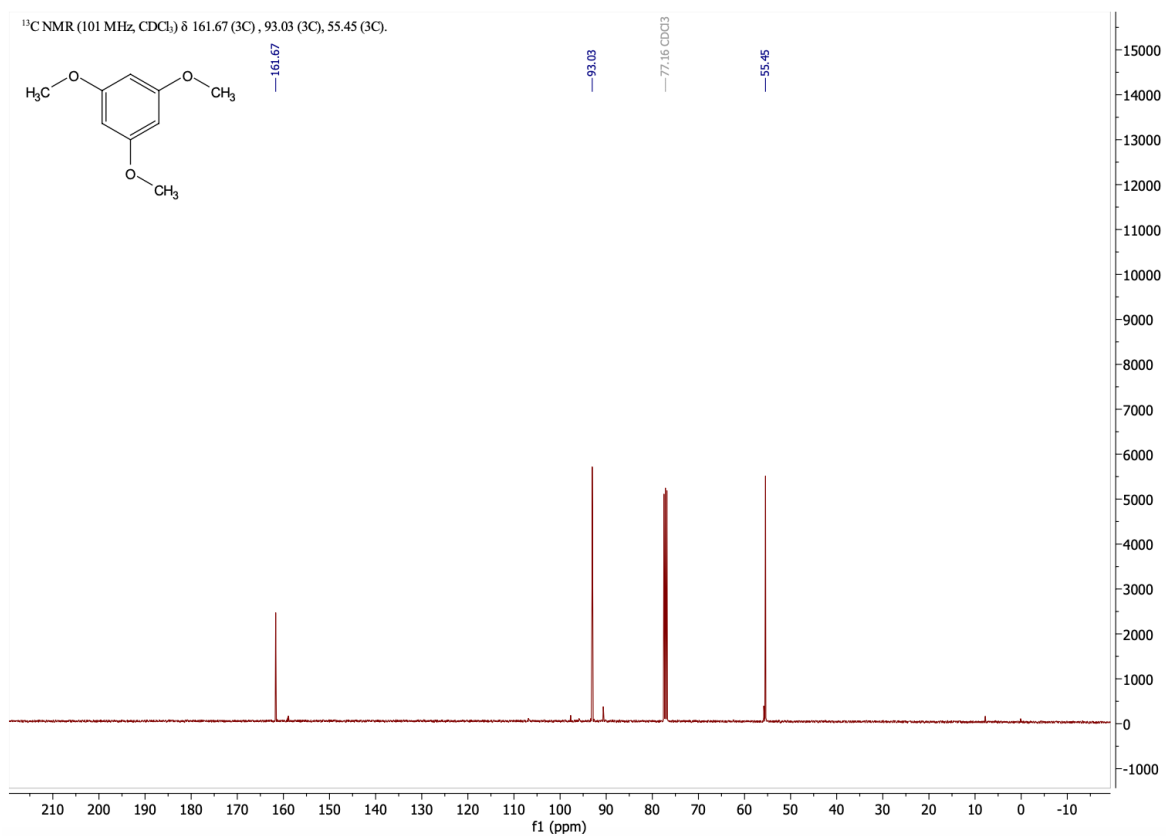
Lisa 4. 1,3,5-trimetoksübenseeni TMR ^1H spekter



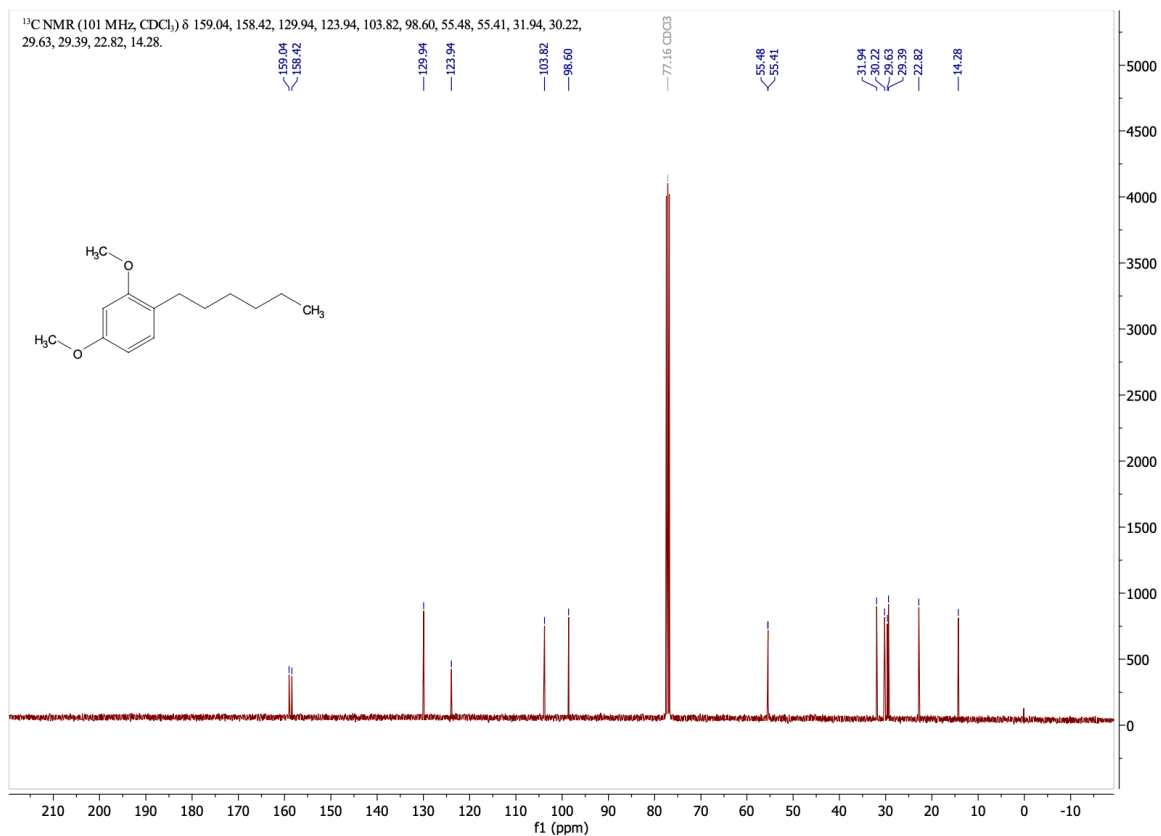
Lisa 5. 1-heksüül-2,4-dimetoksibenseeni TMR ^1H spekter



Lisa 6. 1,3,5-trimetoksi-benseeni TMR ^{13}C spekter

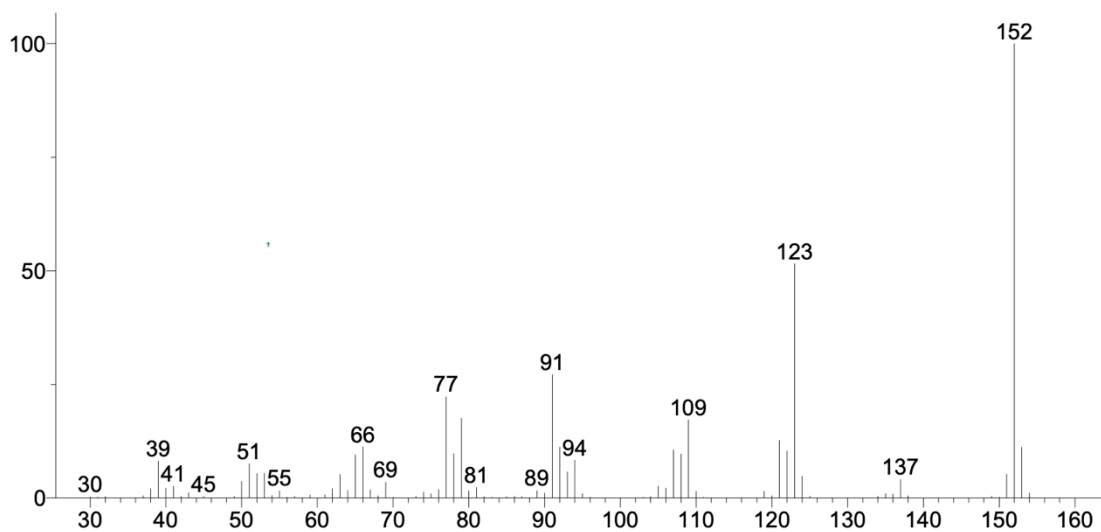


Lisa 7. 1-heksüül-2,4-dimetoksübenseeni TMR ¹³C spekter



Lisa 8. 3,5-DMT massispekter

Unknown; InLib=481



(Text File) Scan 1543 (23.422 min): 290523_09.D\data.ms

Name: Scan 1543 (23.422 min): 290523_09.D\data.ms

MW: N/A ID#: 10184 DB: Text File

Comment: N70

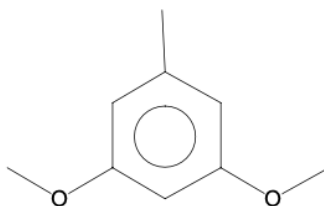
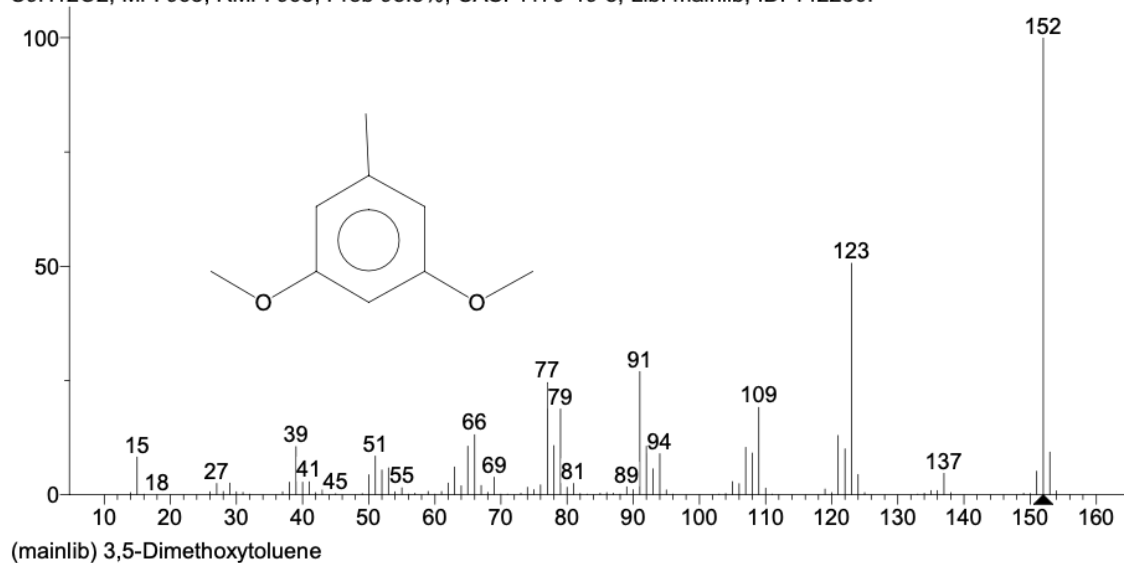
10 largest peaks:

152 999		123 515		91 271		77 223		79 175	
109 172		121 126		66 112		92 111		153 111	

Lisa 9. 3,5-DMT raamatukogu massispekter

Hit 1 : 3,5-Dimethoxytoluene

C₉H₁₂O₂; MF: 968; RMF: 968; Prob 95.5%; CAS: 4179-19-5; Lib: mainlib; ID: 142280.



Name: 3,5-Dimethoxytoluene

Formula: C₉H₁₂O₂

MW: 152 Exact Mass: 152.08373 CAS#: 4179-19-5 NIST#: 352827 ID#: 142280 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, HODOC, NIH, EINECS

Contributor: NIST Mass Spectrometry Data Center

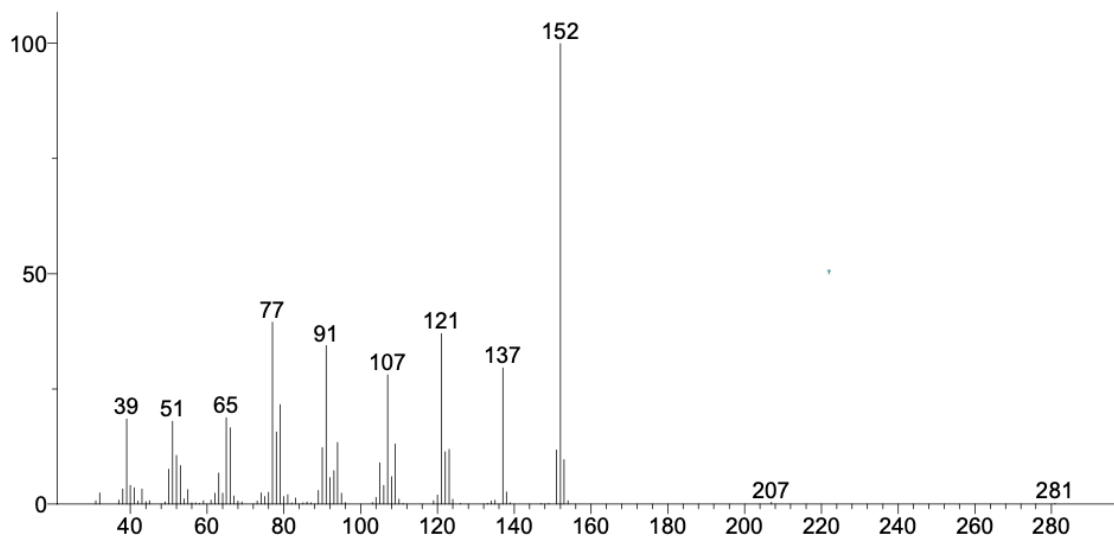
InChIKey: RIZBLVRXRWHLFA-UHFFFAOYSA-N Non-stereo

10 largest peaks:

152 999	123 507	91 270	77 246	109 192
79 188	66 132	121 129	78 107	39 106

Lisa 10. 2,6-DMT massispekter

Unknown; InLib=347



(Text File) Scan 2869 (22.347 min): 050324_02.D\data.ms

Name: Scan 2869 (22.347 min): 050324_02.D\data.ms

MW: N/A ID#: 10186 DB: Text File

Comment: N77_I

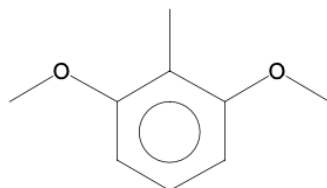
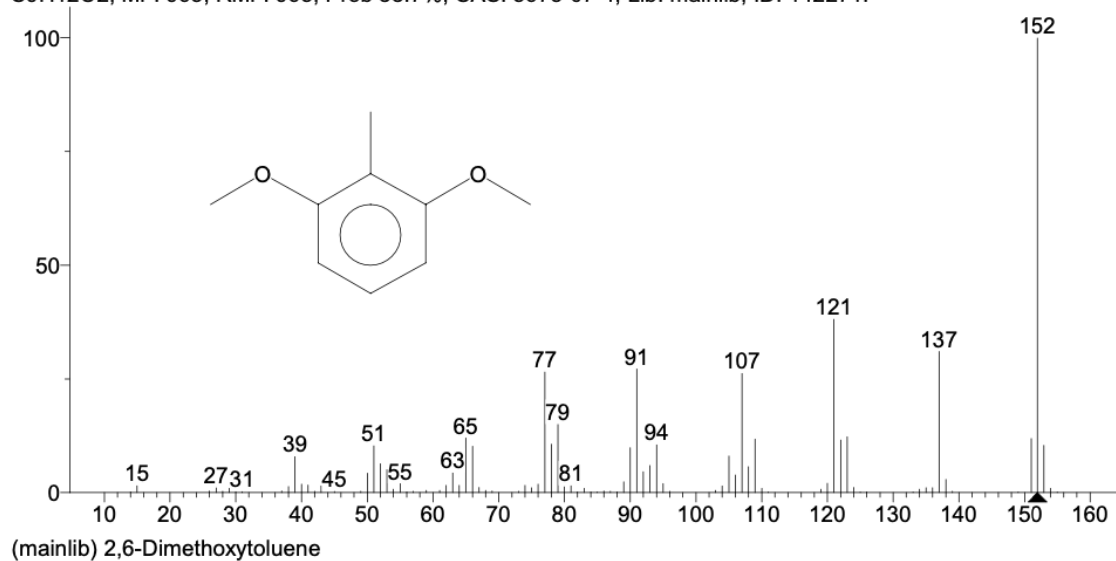
10 largest peaks:

152	999	77	395	121	370	91	344	137	296
107	281	79	215	65	188	39	185	51	180

Lisa 11. 2,6-DMT raamatukogu massispekter

Hit 1 : 2,6-Dimethoxytoluene

C₉H₁₂O₂; MF: 963; RMF: 965; Prob 88.7%; CAS: 5673-07-4; Lib: mainlib; ID: 142271.



Name: 2,6-Dimethoxytoluene

Formula: C₉H₁₂O₂

MW: 152 Exact Mass: 152.08373 CAS#: 5673-07-4 NIST#: 352783 ID#: 142271 DB: mainlib

Other DBs: Fine, HODOC, EINECS, IRDB

Contributor: NIST Mass Spectrometry Data Center

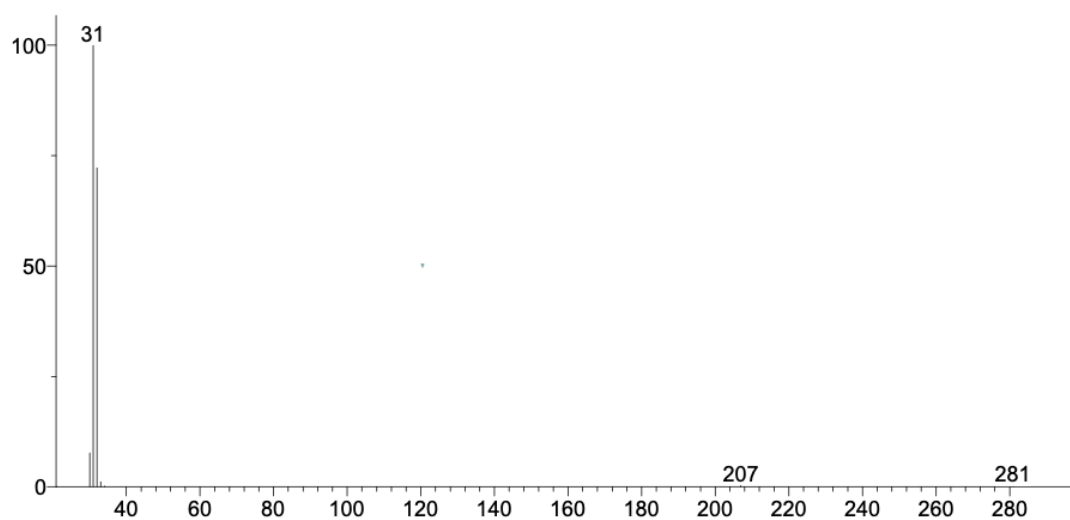
InChIKey: FPEUDBGJAVKAAE-UHFFFAOYSA-N Non-stereo

10 largest peaks:

152	999	121	381	137	310	91	272	77	265
107	262	79	150	123	122	65	120	151	118

Lisa 12. MeOH massispekter

Unknown; InLib=416



(Text File) Scan 1207 (4.033 min): 271023_02.D\data.ms

Name: Scan 1207 (4.033 min): 271023_02.D\data.ms

MW: N/A ID#: 10183 DB: Text File

Comment: N74 MeOH

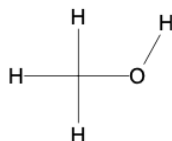
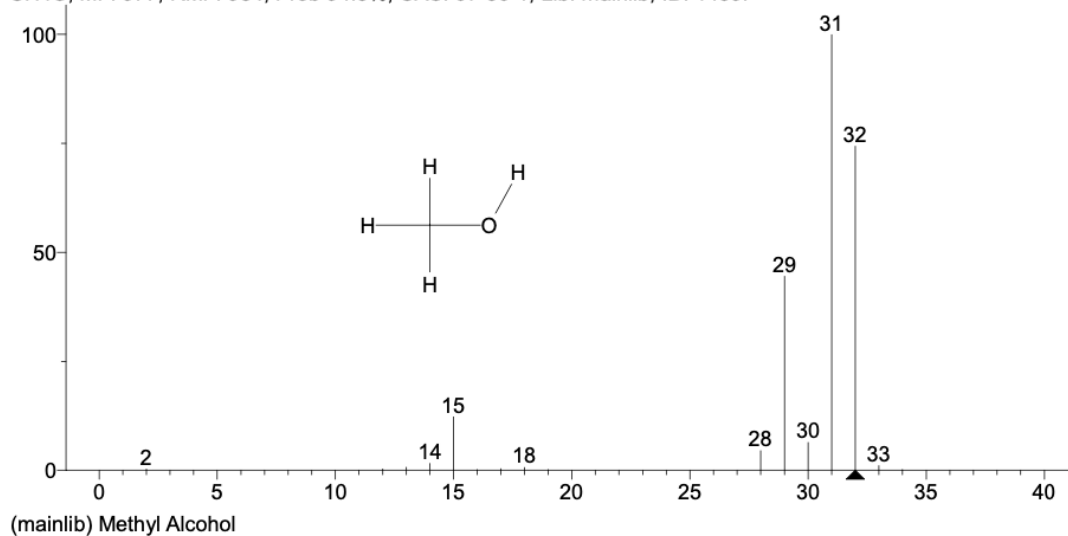
7 largest peaks:

31	999	32	721	30	76	33	11	207	3
34	1	281	1						

Lisa 13. MeOH raamatukogu massispekter

Hit 1 : Methyl Alcohol

CH₄O; MF: 977; RMF: 984; Prob 94.3%; CAS: 67-56-1; Lib: mainlib; ID: 1459.



Name: Methyl Alcohol

Formula: CH₄O

MW: 32 Exact Mass: 32.0262148 CAS#: 67-56-1 NIST#: 229809 ID#: 1459 DB: mainlib

Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, EPA, USP, HODOC, NIH, EINECS

Contributor: Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-NW- 72

Related CAS#: 54841-71-3

InChIKey: OKKJLVBELUTLKV-UHFFFAOYSA-N Non-stereo

10 largest peaks:

31 999	32 743	29 445	15 123	30 64
28 45	14 16	33 11	18 7	13 6

Lisa 14. Lihtlitsents

Lisa
rektori 07.04.2020 käskkirjale nr 1-8/17

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina, Angelica Närep

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Fenoolsete ühendite metüleerimine dimetüülkarbonaadiga“, mille juhendaja on Kristiina Kaldas,

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

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

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

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

_____ (kuupäev)

¹ 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 loomingulise tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtjaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.