



EESTI  
KEEMIASELTS



**XXXIV EESTI KEEMIAPÄEVAD**

**100. aastapäeva teaduskonverentsi teesid**

Tallinn 2019



**XXXIV EESTI KEEMIAPÄEVAD**  
**100. aastapäeva teaduskonverentsi teesid**



**Tallinn 2019**

ISBN: 978-9949-01-071-4

Trükikoda: OÜ Koopia Niini & Rauam

## Eesti Keemiaselts 100

Eesti Keemikute Selts on registreeritud 21. juulil 1919. a. Tookord sõnastasid seltsi algatajad Arnold Aljak, Jüri Annusson ja Friederich Mirka oma eesmärgid põhikirjas järgmiselt: „...*Eesti keemikute ühendamine ühiseks kutsealaseks tööks, Eesti keemiateaduse ja -tööstuse ning majanduselu arendamiseks ja kutsealaste huvide kaitseks.*“ Peaaegu sada aastat hiljem, on eesmärgid sõnastatud järgmiselt: Selts „... *on Eesti keemikute omavahelise suhtluse keskkond. Selts korraldab konverentse, seminare, kokkutulekuid ja õppereise, levitab muul viisil keemiaalaseid teadmisi, loob ja levitab eestikeelset keemiaalast terminoloogiat ning sõnavara, osaleb koolide ning ülikoolide keemiahariduse edendamisel ja arendab rahvusvahelist koostööd keemikutega üle maailma.*“

Põhiosas on meie seltsi eesmärgid ja tegevus jäänud samaks. Seekordsed keemiapäevad, järjekorras 34-ndad, on pühendatud meie seltsi 100. aastapäevale. Tänane teaduskonverents püüab anda ülevaate keemikute, põhiliselt küll keemiateadlaste, praegustest tegemistest ja saavutustest. Keemiapäevade eesmärk on olnud ja on praegugi, vahetada omavahel nii töö tulemusi, kui ka ideid ja mõtteid, edendada ja arendada omavahelist koostööd Eesti sees ja ka väljapoole. Teaduse arengu seisukohalt on ideede vahetus ja uute ideede genereerimine ning omavaheline koostöö esmatähtis. See ühine eesmärk on olnud kõikidel aegadel keemikutele oluline ja ühise koostöö vaim on kandnud Keemiapäevade traditsiooni läbi keeruliste ajalooarengute tänapäevani välja.

Ühiskonnas on alati puudu teadmistest, ja keemia on üks selline valdkond, kus teadmiste puudujääk end eriti teravalt tunda annab, seda nii ettevõtetes kui ka riigiasutustes. Seepärast on keemialaste teadmiste edendamine, levitamine ja propageerimine oluline, et juba õpilastes tähtsaks huvi keemia vastu. Seda saab aga teha vaid keemiahariduse, eriti ülikoolihariduse edendamise kaudu. Säilitada ja igati arendada edasi meie keemiaalast ülikooliharidust on tänapäeval oluline väljakutse ning Keemiaseltsi tegevuses väga tähtis suund. Siin saavad seltsi liikmed ära teha väga palju.

Praegu on jällegi käes see arenguperiood, kus, just nagu seltsi alguseaegadelgi, oodatakse keemikute teadmiste, oskuste ja ideede rakendamist tootmisse ja igat laadi ettevõtlusesse. Praegu tuleb keemikutel luua uusi tehnoloogiaid ja lahendusi tööstuse ja ettevõtluse tarbeks. On endastmõistetav, et seda saab teha ainult tugeva teaduse baasilt. Meie keemiateadus on võrratult laiahaardelisem kui 100 aastat tagasi. Meie analüütiline võimekus ei ole kunagi olnud nii väljapaistev. Meie teadusel on olnud ja on praegugi suurepäraseid saavutusi aga ka praktilisi rakenduslikke tulemusi. 34. keemiapäevade ettekanded annavad nendest hea ülevaate.

Loovat vaimu ja edukat koostööd!

Eesti Keemiaseltsi president

Margus Lopp

## Eesti Keemiaselts 100

1919. aastal loodud Eesti Keemikute Seltsi eesmärk oli koondada keemikud ühiseks tööks keemiateaduse, -tööstuse ning majanduse arendamiseks. Põhieesmärgina toodi välja koostöö kapitali, tehnika ja teaduse vahel. Ka täna, sada aastat hiljem, seisame silmitsi samade probleemidega.

100 aastaga on Eesti muutunud maailmas juhtivaks põlevkivitehnoloogiaga riigiks. Lõpetatud on ebaefektiivsed protsessid, tööstus on muutunud keskkonnasõbralikuks ning keemiatoodet ohutumaks. Need arengud on toimunud koostöös Eesti ülikoolide keemia- ja inseneriteadlastega ning tänu soodsale investeerimiskeskkonnale. Samas oleme ühiskonnas jõudnud kurioosse olukorrani, kus sõna „keemia“ iseenesest tähendab midagi ohtlikku ja kahjulikku. Selline arusaam ei valitse mitte ainult meil, vaid kogu Euroopas. Lauses „*non-toxic world*“ on põhjendamatult pandud võrdusmärk „keemia = toksiline“ vahele. Sellest tuleneb ka noorte madal huvi keemia vastu koolis, ebamõistlikud ja lausa ebateaduslikud riiklikud ja EU regulatsioonid.

Kindel on see, et keemiatööstustel on võtmeroll nii traditsioonilise kui ka uue majanduse arendamisel. Ilma keemiateadmiste ja keemiatööstuseta, ei ole võimalik arendada majandust ega ühiskonda tervikuna, luua ühiskondlikku rikkust. Tänapäevane tsivilisatsioon ei kehtaks päevagi ilma keemial põhineva puhta vee, ohutu toidu, materjalide ja ravimiteta. Keemia on jätkuvalt innovatsiooni ja arengu aluseks. Ilma selleta ei arene ka biotehnoloogia, nanotehnoloogia ega biomeditsiin. Ringmajanduse lahendused peituvad keemiateadlaste ja tööstuse koostöös loodud innovatiivsetes tehnoloogiates. Edukalt arenevad vaid need keemiaalad, kus on tasemel ülikooliõpe ja teadus. Eesti tööstus ootab põlevkivil põhinevat keemiat ja keemilist sünteesi, ootab materjaliteaduse arenguid valgustundlike materjalide ja elektrit juhtivate polümeeride valdkonnas, mis võivad realiseeruda pooljuhtide, päikesepatareide ning sensorite tootmises. Meie unikaalne haruldaste ja leelis-muldmetallide tootmine ootab teadlaste uuringuid ja tehnoloogiaid katalüsaatorite ja keskkonnasõbralike, ülitugevate magnetite ning jt. valdkondades. Eestis on loodusressursse, mida on võimalik mõistlikult ja keskkonnasõbralikult väärindada, nagu biomass, argiliit ja fosforiit. Siin on tõsine väljakutse nii ülikoolidele kui ka tööstustele. Kahjuks ei jõua tööstuses teenitud raha piisavalt meie teadlasteni. Saavutamata on maagiline 1% SKP-st.

100 aastat tagasi formuleeriti Eesti Keemikute Seltsi tegevuse põhieesmärk - riigi majanduses peab valitsema koostöö kapitali, tehnika ja teaduse vahel. Ka tänane Eesti edu sõltub sellest. Keemiatööstusel on huvi koostööks ülikoolidega ja ootus kõrgelt kvalifitseeritud töötajate järele. Praegu on nii, et Eesti teadlased ja ülikoolid ei suuda vahendite vähesuse tõttu uusi tehnoloogiaid luua ja ettevõtted ei kapitaliseeri piisavalt teadusprojekte. Ülikoolides tuleb riiklikul toel arendada puuduvaid kompetentse, luua teadusarendust stimuleeriv maksupoliitika, mille initsieerijateks saaksid olla Eesti Keemiatööstuse Liit ja Eesti Keemiaselts.

Palju õnne Eesti Keemiaseltsile ja eelkõige meie keemikutele-teadlastele märgilise tähtpäeva puhul!

Hallar Meybaum, Eesti Keemiatööstuse Liidu tegevdirektor

## Akadeemia ja teadusseltsid

Eesti Teaduste Akadeemia peab teadusseltside tegevust väga oluliseks. Teadusseltsid ja erialaliidud võivad assotsieeruda Eesti Teaduste Akadeemiaga kahepoolse lepingu alusel. Selliseid lepinguid on tänaseks sõlmitud 21 ning ühinenute hulgas on nii täppisteaduste ja loodusteaduste kui ka sotsiaal- ja humanitaarteaduste erialaseltse. Need seltsid koondavad teadlasi, praktikuid, õpetajaid ja teisi teadushuvilisi ning nende liikmeskonnad hõlmavad kõiki vanuseastmeid õpilastest kuni pensioniealiste liikmeteni. Tänapäevaks on akadeemiaga assotsieerunud teadusseltsides liikmeid umbes 5500.

Teaduste Akadeemia abistab assotsieerunud seltsi nende väljaannete avaldamisel ja ürituste korraldamisel. Väga oluliseks on kujunenud akadeemia ja seltside koostööna korraldatavad seminarid ja konverentsid. Nii kandis Emakeele Selts olulist koormat selle aasta 24. jaanuaril toimunud konverentsi „Eesti riigikeele sajand“ korraldamisel, mis oli ühtlasi ka „Eesti keele aasta 2019“ avaüritus.

Mitmed seltsid täidavad Eestis ka ühiskonnale ning riigile olulisi funktsioone, omades ja hallates väärtuslikke raamatukogusid ja kollektsioone ning panustades meie looduse ja ühiskonna kohta käivate andmete kogumisse ning nende säilitamisse. Emakeele Seltsi keeletoimkonnale on aga Vabariigi Valitsuse määrusega (09.06.2011) pandud kaasvastutus eesti kirjakeele normi rakendamise eest. Väärtuslik on seltside panus oma valdkonna teadushariduse edendamisel, erialaolümpiaadide korraldamisel ja teaduse populariseerimisel. Eesti Loodusuurijate Seltsi eestvedamisel on kavandatud seltside tegevust kajastava infoportaali asutamine, mille kaudu on võimalik info levitamise seltside poolt korraldatavate ürituste kohta. Kokkuvõtteid assotsieerunud seltside tegevusest kajastatakse akadeemia aastaraamatus.

Teadusseltside tegevuse ja nende kompetentsi olulisust on tunnistanud ka Euroopa Komisjoni teaduse ja innovatsiooni direktoraat, kes näeb selles ühte teadusnõustamise süsteemi SAPEA (*Science Advice for Policy by European Academies*) komponenti. Sellega saab teadusseltside assotsieerumine akadeemiaga juurde väga olulise rahvusvahelise mõõtmega.

Eesti Keemiaselts assotsieerus Eesti Teaduste Akadeemiaga 2011. aastal, olles koondunud seltside järjekorras 15. kohal. Seltsi tegevuse reorganiseerimine viimastel aastatel annab alust lootust, et selle kaudu on võimalik Eesti keemiateaduse, keemiatööstuse ja keemiahariduse valdkondade tihedam kokkupuude ja koostöö. Eesti Teaduste Akadeemia toetab igati sellise väljakutse realiseerimist ning soovib keemikute seltsile edukat järgmist sajandit.

Akadeemik Jaak Järv

Eesti Teaduste Akadeemia peasekretär

Täname Eesti Keemiaseltsi 34. Keemiapäevade toetajaid:

**TAL  
TECH**





## ***Eesti Keemiaseltsi 100. aastapäeva teaduskonverentsi päevakava***

- 11.00** Konverentsi avamine – EKS'i president professor Margus Lopp
- 11.05** Eesti Keemia Selts 100. Ajalooline ülevaade  
Kalle Truus, Tallinna Ülikool
- 11.25** Kas raud on aju jaoks hea?  
Tiit Land, Tallinna Ülikool
- 11.55** Uued horisondid hapete-aluste uuringutes  
Ivo Leito, Tartu Ülikool
- 12.25** Narkotestri arendamine narkootikumide tuvastamiseks süljes  
Jekaterina Mazina-Šinkar, Tallinna Tehnikaülikool
- 12.40** Interaktsioonid, mis suunavad molekulide ise-organiseerumist  
hemikukurbituriilides ja nende kompleksides  
Riina Aav, Tallinna Tehnikaülikool
- 13.10** Kohvipaus
- 13.25** Keemiaharidus üldhariduskoolis: hetkeseis rahvusvahelisel foonil ja  
väljakutsed tulevikku  
Miia Rannikmäe, Tartu Ülikool
- 13.45** Mitokondriaalne metabolism ja vähk  
Tuuli Käämbre, Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut
- 14.15** Asümmeetriline organokatalüüs: klassikalised ja uued võimalused  
Tõnis Kanger, Tallinna Tehnikaülikool
- 14.45**  $Sb_2S_3$  õhukesed absorberkihid pool-läbipaistvatele  
päikesepatareidele  
Ilona Oja Acik, Tallinna Tehnikaülikool
- 15.00** Elektrokeemiliste seadmete arendamine taastuvenenergeetika  
komplekslahendusteks  
Enn Lust, Tartu Ülikool
- 15.30** Kohvipaus

- 15.45**            **Vesiniksidemete tugevus: ab initio täpsus, jõuväljade kiirus**  
**Mario Öeren, Optibrium Limited, Suurbritannia**
- 16.00**            **Uued keemilised reaktortehnoloogiad**  
**Tapio Salmi, Abo Akademia, Soome**
- 16.30**            **Raua ja lämmastikuga dopeeritud karbiidset päritolu**  
**süsinikmaterjalide ja süsiniknanotorude komposiitidel põhinevad**  
**katalüsaatorid anioonvahetusmembraaniga kütuseelementidele**  
**Kaido Tammeveski, Tartu Ülikool**
- 16.45**            **Molekulaarne jäljendamine – võimalused ja tegelikkus**  
**Andres Öpik, Tallinna Tehnikaülikool**
- 17.15**            **Toatemperatuuril fosforestseeruvate orgaaniliste ainete**  
**valmistamine ja nende rakenduste uurimine**  
**Erki Enkvist, Tartu Ülikool**
- 17.30 – 20.00**    **Vabad sõnavõttud, posterid, suupisted, vein**

## Teesid

1. **Struktuuriefektid tahke faasi asa-peptiidi sünteesis** ..... 14  
M. Arujõe, A. Troska, A. Ploom
2. **BTPhen derivaatide ja lantanoidide vahelise komplekseerumisreaktsiooni uurimine DFT meetodil** ..... 15  
J. Burk, A. Pupart, L. Sikk, P. Burk
3. **Tetrapeptiidi histooni deatsetülaasi inhibiitori ehituskivide divergentne süntees** ..... 16  
G. Z. Elek, K. Koppel, N. Konrad, M. Lopp ja D. G. Kananovich
4. **Mangaandioksiidi baasil tehnoloogia arendamine joogivee puhastamiseks** ..... 17  
A. Goi, T. Vaasma, S. Suursoo, M. Leier, N. Nilb
5. **Asa-peptiidi süntees aktivaatoriga trifosgeen** ..... 18  
H. Härk, A. Ploom
6. **Dikarboksüülhapete stabiilsus oksüdatsioonil õhuhapnikuga vesikeskkonnas** ..... 19  
K. Kaldas, G. Preegel, K. Muldma, M. Lopp
7. **Osooni mõju atsetooniauru fotokatalüütilisele oksüdeerimisele** ..... 20  
M. Kask, J. Bolobajev, M. Kritševskaja
8. **Wittigi [2,3]-ümberasetusreaktsioon kui  $\alpha$ -hargnenud tsüklopentanoonide formaalne asümmeetriline alküleerimismeetod** ..... 21  
M. Kimm, M. Ošeka, T. Kanger
9. **Tsinkporfüriinide ja Takemoto katalüsaatori võõrustaja-külaline supramolekulaarsete komplekside uurimine spektroskoopiliselt ja arvutuslikult** ..... 22  
N. Konrad, D. Meniailava, I. Osadchuk, D. G. Kananovich
10. **Tseftriaksooni lagundamine vees heterogeenselt aktiveeritud persulfaadiga** ..... 23  
L. Kuntus, B. Kaur, M. Trapido, N. Dulova, E. Kattel
11. **Erinevate  $\alpha$ -naftoolide süntees ja dearomatiseerimine** ..... 24  
A. Larin, A. Paju, M. Lopp
12. **Tööstusjäätmetest granuleeritud täitematerjali saamise optimeerimine ja produkti kvaliteedi hindamine** ..... 25  
M-L. Leinus, H. Berber, K. Tamm, M. Uibu
13. **Fenoolide dearomatiseerimine: Elektrofiilne asendus versus elektrofiilne liitumine** ..... 26  
E. Lopušanskaja, M. Lopp
14. **Oksakaliks[4]areeni derivaatide süntees** ..... 27  
M.-L. Ludvig, A. Peterson, J. Matrõnova, R. Aav, J. Adamson
15. **Poorsete metall-orgaaniliste võrgustike monokristallide püsivuse uurimine solvendivahetusel** ..... 28  
J. Martõnova, S. Kaabel, K. Šubin, J. Adamson, R. Aav

16. Regioselektiivse Fmoc- ja Z-kaitstud asa-trüptofaani prekursorite sünteesimeetodi väljatöötamine ja optimeerimine.....	29
K. Vahter, A. Mastitski, J. Järv	
17. Narkotestri arendamine narkootikumide tuvastamiseks süljes .....	30
P. Saar-Reismaa, E. Erme, M. Kulp, J. Gorbatšova, M. Kaljurand, M. Vahter, J. Mazina-Šinkar	
18. <i>N</i> -allüülammooniumüliidide Stevensi [2,3]-ümberasetusreaktsioon.....	31
A. Murre, K. Erkman, T. Kanger	
19. Tsükloheksanopoolkukurbituriilide moodustumise mehhanism.....	32
T. Narva, R. Aav, T. Tamm	
20. Kerogeeni oksüdatiivne lahustamine vees .....	33
A. Niidu, K. Kaldas, H. Grenman, K. Eränen, G. Preegel, T. Salmi, M. Lopp	
21. $Sb_2S_3$ õhukesed absorberkihid pool-läbipaistvatele päikesepatareidele .....	34
I. Oja Acik, J. S. Eensalu, A. Katerski, M. Krunks	
22. Mono-tsinkporfüriinide CD spektrite arvutuslik simuleerimine .....	35
I. Osadchuk	
23. 2,9-Asendatud fenantrooliinide kompleksi moodustamine f-ploki elementidega .....	36
R. Palla, S. Kukk ja P. Burk	
24. Toatemperatuuril fosforestseeruvate orgaaniliste ainete valmistamine ja nende rakenduste uurimine.....	37
H. Sepman, J. Jõgela, A. Uri, E. Enkvist	
25. Fe-dopeeritud ZnO nanoosakeste toksilisuse modelleerimine.....	38
L. Sikk, K. Tamm, P. Burk	
26. Gaaside adsorptsiooniisotermide arvutamine <i>ab initio</i> . Adsorbaat-adsorbaat interaktsioonide tähtsus.....	39
K. Sillar	
27. Tsüklopentaan-1,2-diooni asümmeetriline organokatalüütiline Michaeli liitumise/tsükliseerimise kaskaadreaktsioon alkülideenmalononitriilidele.....	40
E. Silm, T. Kanger	
28. Valgusega aktiveeritav cAMP-sõltuva proteiinkinaasi inhibiitor .....	41
T. Sõrmus, K. Viht	
29. Raua ja lämmastikuga dopeeritud karbiidset päritolu süsinikmaterjalide ja süsiniknanotorude komposiitidel põhinevad katalüsaatorid anioonvahetusmembraaniga kütuseelementidele .....	42
S. Ratso, M. Käärrik, M. Kook, P. Paiste, V. Kisand, S. Vlassov, J. Leis, K. Tammeveski	
30. Tseftriaksooni fotokeemiline oksüdatsioon magnetiidiga aktiveeritud persulfaadiga.....	43
P. Tikker, B. Kaur, E. Kattel, M. Trapido, N. Dulova	
31. Indooli derivaatide enantioselektiivne <i>N</i> -alküleerimine .....	44
D. Trubitsõn, M. Kudrjashova, T. Kanger	

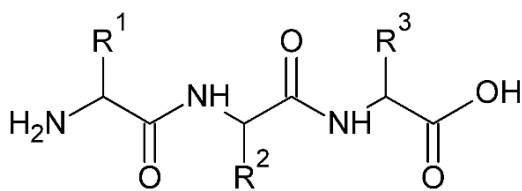
32. Värvilistes <i>Solanum tuberosum</i> L. mugulates sisalduvate üldfenoolide, suhkrute ja mineraalelementide analüüs.....	45
K. Kotkas, V. Rosenberg, M. Kulp, M. Vaher	
33. MD simulatsioonid paljastavad vesi-orgaaniliste solventsegude iseärasused molekulaarsel tasandil.....	46
H. Vider, S. Salmar	
34. Vesiniksidemete tugevus: <i>ab initio</i> täpsus, jõuväljade kiirus .....	47
M. Öeren, G. Csányi, D. J. Ponting, P. Hunt, M. Segall	

## Struktuuriefektid tahke faasi asa-peptiidi sünteesis

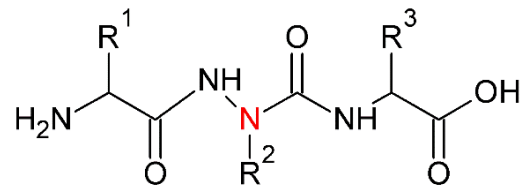
M. Arujõe, A. Troska, A. Ploom

Keemia instituut, Tartu Ülikool, Ravila 14a, 50411 Tartu

Asa-peptiidid kui peptiidi analoogid on perspektiivsed ravimikandidaadid, kuna nende struktuur on väga lähedane tavapeptiidide struktuurile, samas on nad vastupidavamad degradatsioonile ensüümide poolt.<sup>1,2</sup>



Peptiid



Asa-peptiid

Senini on asa-peptiidide bioaktiivsete omaduste laialdast uurimist takistanud raskused nende sünteesil. Tavalise peptiidsünteesi protokoll rakendamisel on asa-peptiidide saagised väga madalad, või reaktsioonid ei toimu üldse.

Me oleme kineetilisel meetodil uurinud asa-peptiidsideme moodustumist asa-peptiidide mudelühendites.<sup>3,4</sup> Tulemused näitavad, et erinevalt peptiidsideme sünteesist, sõltub asa-peptiidsideme moodustumise efektiivsus oluliselt eelnevale asa-aminohappele liituv aminosäure aktivaatori struktuurist, kui ka aminosäure kõrvalrühma steerilisest takistusest. Seega oleks vaja välja töötada asa-peptiidide kui perspektiivsete ravimikandidaatide uudet ja efektiivsemat sünteesimetoodikat.

Selle teadustöö teostamist on toetatud Eesti Haridus- ja Teadusministeeriumi projekti IUT20-15 vahenditest ja osaliselt Euroopa Regionaalarengu Fondi Tartu Ülikooli ASTRA projekt PER ASPERA Funktsionaalsete materjalide ja tehnoloogiate doktorikooli poolt.

<sup>1</sup>Avan, I., Hall, C. D., Katritzky, A. R. *Chem. Soc. Rev.* 2014, **43**, 10.

<sup>2</sup>Proulx, C., Sabatino, D., Hopewell, R., Spiegel, J., García Ramos, Y., Lubell, W. D. *Future Med. Chem.* 2011, **3**, 9.

<sup>3</sup>Arujõe, M., Ploom, A., Mastitski, A., Järv, J. *Tetrahedron Lett.* 2017, **58**, 35.

<sup>4</sup>Arujõe, M., Ploom, A., Mastitski, A., Järv, J. *Tetrahedron Lett.* 2018, **59**, 21.

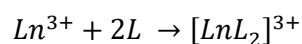
## BTPhen derivaatide ja lantanoidide vahelise komplekseerumisreaktsiooni uurimine DFT meetodil

J. Burk, A. Pupart, L. Sikk, P. Burk

Keemia Instituut, Tartu Ülikool, Ravila 14a, 50411 Tartu

Tihedusfunktsionaalteooriat kasutades uuriti 2,9-bis(1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliini (BTPhen) derivaatide ja lantanoidide vahelisi komplekseerumisreaktsioone, et näha, kuidas erinevad asendused mõjutavad kompleksi moodustumist.<sup>1</sup> Derivaatides asendati järkjärgult lantanoidiga mitte seotud lämmastikud isoelektriliste CH rühmadega. Uuritavad kompleksid moodustati kahe ligandi ja ühe metallikatiooni vahel. Analüüsiti saadud komplekside energeetilisi parameetreid, et ennustada ligandide võimet eraldada üksteisest erinevaid lantanoidide. Lisaks uuriti ka kompleksi moodustumisel lämmastike ja lantanoidi katiooni vahelisi sidemepikkuseid.

Uuritavaks komplekseerumisreaktsiooniks oli



Millele arvutati termodünaamilised parameetrid (energia (E), entalpia (H) või Gibbsi energia (G)) valemist:

$$\Delta X_{kompleks} = X_{kompleks} - (2 * X_L - X_{Ln^{3+}}),$$

kus  $X_L$  on ligandile vastav parameeter,  $X_{Ln^{3+}}$  lantanoidile vastav parameeter ja  $X_{kompleks}$  kompleksike vastav parameeter.

Töö tulemusena leiti, et komplekseerumisreaktsioonid gaasifaasis on eksotermilised ja iseeneslikud. Vastavad energeetilised parameetrid kasvavad lantanoidide reas vasakult paremale olles ruutsõltuvuses lantanoidi järjekorranumbrist. Lantanoidide reas vastakult paremale kationide raadiused vähenevad. Sellest tulenevalt kasvab katiooni tuumalaeng ning väheneb lämmastike ja katiooni vaheline kaugus.

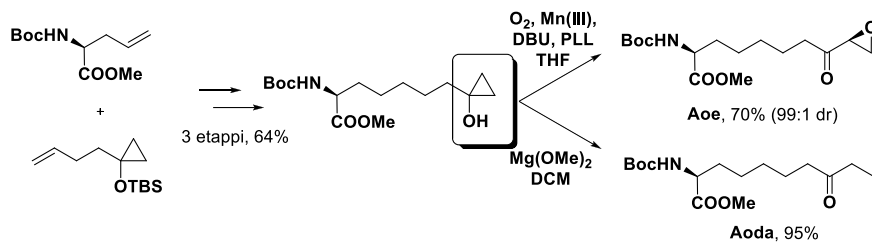
<sup>1</sup>Pupart, A., *Magistritöö*, Tartu Ülikool, 2018.

## Tetrapeptiidi histooni deatsetülaasi inhibiitori ehituskivide divergentne süntees

**G. Z. Elek, K. Koppel, N. Konrad, M. Lopp ja D. G. Kananovich**

*Keemia ja biotehnoloogia instituut, Loodusteaduskond, Tallinna Tehnikaülikool,  
Akadeemia tee 15, 12618, Tallinn, Eesti*

Tsüklilise peptiidi histooni deatsetülaasi (HDAC) inhibiitorid on näidanud suurepärasest aktiivsust vähi ja mikroobide vastu.<sup>1</sup> Meie grupp on arendanud efektiivset (2*S*,9*S*)-2-amino-8-okso-9,10-epoksüdekaanhapet (Aoe) ja (*S*)-2-amino-8-okso-9,10-epoksüdekaanhapet (Aoda) divergentset sünteesi, kus Aoe ja Aoda skeleti fragmendid omavad HDAC peptiidi bioaktiivsust. Mõlemad aminohapped sünteesiti ühe sammuna (joonis 1) läbi tsüklopropanooli<sup>2</sup>, kasutades ringi avamist. Reaktsioonid viidi läbi suurepärase saagiste ja stereoselektiivsustega (99:1 *dr*).



**Joonis 1.** Aoe ja Aoda süntees

<sup>1</sup>Newkirk T. L., Bowers A. A., Williams R. M., *Nat. Prod. Rep.*, 2009, **26**, 1293-1320.

<sup>2</sup>Elek G. Z., Borovkov V., Lopp M., Kananovich D. G., *Org. Lett.*, 2017, **19**, 3544-3547.



## Mangaandioksiidi baasil tehnoloogia arendamine joogivee puhastamiseks

A. Goi<sup>a</sup>, T. Vaasma<sup>b</sup>, S. Suursoo<sup>b</sup>, M. Leier<sup>b</sup>, N. Nilb<sup>c</sup>

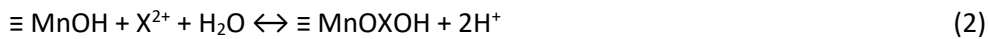
<sup>a</sup> Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Ehitajate tee 5, Tallinn

<sup>b</sup> Füüsika instituut, Tartu Ülikool, Ostwaldi 1, Tartu

<sup>c</sup> Viimsi Vesi AS, Paelille tee 1, Viimsi,

Terviseameti andmetel ligi 60% Eesti elanikest kasutavad joogiveeallikana peamiselt põhjavett ning alla 10% ühisveevärgiga liitunud elanikkonnast kasutavad joogivett kambrium-vendi põhjaveekogumist. Eesti elaniku keskmine looduslik kiirgusdoos on 3 millisiivertit aastas, millest ühe osa moodustab joogivees lahustunud radionukliididest tulenev doos. Joogiveest saadavale doosile kehtib viitetase 0,10 millisiivertit aastas, mida kambrium-vendi põhjavee puhul tihti ületatakse. Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuetest ning analüüsimeetoditest lähtudes (sotsiaalministri määrus RTL 2001, 10, 1369) peab joogivee käitleja kambrium-vendi veekihist pärineva joogivee korral määrama joogivees raadiumi isotoope. Samas on selles vees tihti kõrgendatud raua ja mangaani sisaldus. Seega kvaliteetse joogivee tootmiseks ja selle protsessi kaasajastamiseks on vaja pidevalt arendada puhastustehnoloogiat.

Raua ja mangaani eraldamisel põhjaveest on klassikaliseks meetodiks õhustamine. Suurema raua sisalduse ja mangaani täielikuks oksüdeerimiseks kasutatakse mangaandioksiidi. MnO<sub>2</sub> osakeste kristallstruktuur (α, β, γ) mõjutab selle redutseerimisomadusi. α-MnO<sub>2</sub> omab kõige suuremat eripinda ja kõige madalamat mangaani oksüdatsiooni astet. Metallide (X<sub>2</sub><sup>+</sup>) sorptsioon mangaandioksiidil põhinevate materjalide katalüütilistele tsentritele on kirjeldatud reaktsioonimehhanismidega (1-3). Kui pH on suurem kui 6, siis suureneb hüdrolüüsil kompleksi (Mn(OH)<sup>+</sup>) teke ning adsorbeerunud metall (Fe<sup>2+</sup> ja Mn<sup>2+</sup>) ja Ra<sup>2+</sup> on tihti komplekssetes vormides nagu näiteks [≡MnOMn<sup>+</sup>] ja [≡MnOMnOH].



MnO<sub>2</sub> saab genereerida kohapeal kui segada KMnO<sub>4</sub> ja MnSO<sub>4</sub> pH 8-9 juures või kasutada valmismaterjali erineva mangaandioksiidi sisaldusega. Kemikaali otse doseeringu puhul kontaktreaktorisse vajab vesi edasist filtrimist. Filtrimismaterjalina tavaliselt kasutatakse kvartslüüsi, millel on madal radionukliidi desorptsioonivõime. Samas akumulereeritakse MnO<sub>2</sub> osakesi filtermaterjali töötades lisaoksüdandina, mis võimaldab säästa kemikaali, kasutades perioodilist doseeringut. Tehnoloogiline osa on palju lihtsam valmis katalüütilise filtermaterjali puhul. Siin ei ole vaja lisareaktoreid kemikaali valmistamiseks ja kontakteerimiseks ning dosaator- või rootorpumpasid kemikaali sisseviimiseks ning MnO<sub>2</sub> suspensiooni segamiseks staatilist segajat elektrilise mootoriga. See lihtsustab palju operaatori tööd.

Samas kaasneb katalüütiliste filtermaterjalide kasutamisega raadiumi akumulereerumine filtritesse, mis viib looduslike radioaktiivseid materjale sisaldavate jäätmete (NORM-jäätmete) tekkeni. See muudab tehnoloogia rakendamise äärmiselt problemaatiliseks, sest Eestis puudub praktika ning head lahendused NORM-jäätmete käitlemiseks. Lisaks on riiklikul tasandil kiirgusohutuse tagamise eesmärgil seatud eesmärgiks NORM-jäätmete tekke minimeerimine. Seega tehnoloogia mangaandioksiidi valmistamisega kohapeal sobiks rohkem väiksema tootlikkusega veepuhastusjaamadale.<sup>1</sup> Tehnoloogia rakendamine suuremates veetöötusjaamades jätkatakse uuringuid. See võimaldaks leida jätkusuutliku lahenduse NORM-jäätmete probleemile veetööstuses.

Täname emeriitprofessorit Rein Munterit nõustamise eest. Uuring teostatakse Life16 Alchemia ENV/ES/000437 projekti raames. Lisainfo <https://www.lifealchemia.eu/en/>.

<sup>1</sup>EPA, A Regulators Guide to the Management of Radioactive Residuals from Drinking Water Treatment Technologies, 2005, EPA 816-R-05-004, juuli 2005.

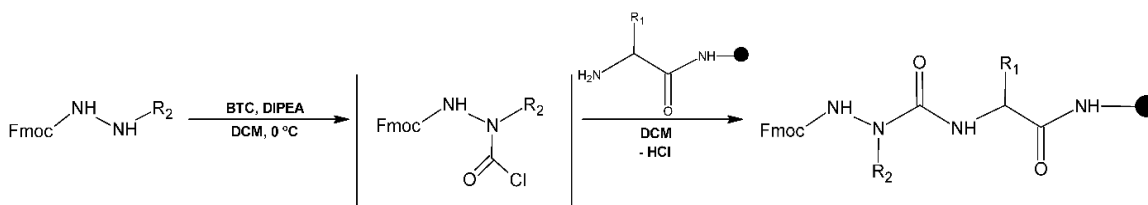
## Asa-peptiidi süntees aktivaatoriga trifosgeen

H. Härk, A. Ploom

Keemia instituut, Tartu Ülikool, Ravila 14a, 50411 Tartu

Asa-peptiidid on lootustandvad ravimikandidaadid, kuid nende bioaktiivsete omaduste uurimist takistavad asa-peptiidide madalad reaktsioonisaagised ja aeganõudev süntees.<sup>1-3</sup> Meie uurimisgrupis tegeletakse uudse ja efektiivsema asa-peptiidi sünteesimetoodika väljatöötamisega. Asa-peptiidsideme moodustumist on kineetiliste meetoditega testitud asa-peptiidide mudelühendites, kasutades erinevaid tahke faasi peptiidsünteesi aktivaatoreid.<sup>2</sup> Selgus, et asa-peptiidsideme sünteesi efektiivsus sõltub aktivaatori struktuurist, millest järeldati, et asa-peptiidide sünteesiks on tarvis tõhusamaid aktivaatoreid.

Aktivaatorit trifosgeen (BTC) on laialdaselt kasutatud nii keerulisemate peptiidijärjestuste kui ka asa-peptiidide sünteesimiseks. Käesolevas töös iseloomustati kvantitatiivselt asa-peptiidi sünteesi aktivaatoriga BTC, mida pole siiani veel kineetilisel meetodil uuritud.



Joonis 1. Asa-aminohappe prekursori sidumine peptiidiahelasse aktivaatoriga BTC.

Tööd on toetanud Eesti Haridus- ja Teadusministeerium (IUT20-15).

<sup>1</sup> Avan, I., Hall, C. D., Katritzky, A. R. Peptidomimetics via Modifications of Amino Acids and Peptide Bonds. *Chem. Soc. Rev.* 2014, **43**, 3575-3594.

<sup>2</sup> Arujõe, M., Ploom, A., Mastitski, A., Järv, J. Comparison of Various Coupling Reagents in Solid-Phase Aza-Peptide Synthesis. *Tetrahedron.* 2017, **58**, 3421-3425.

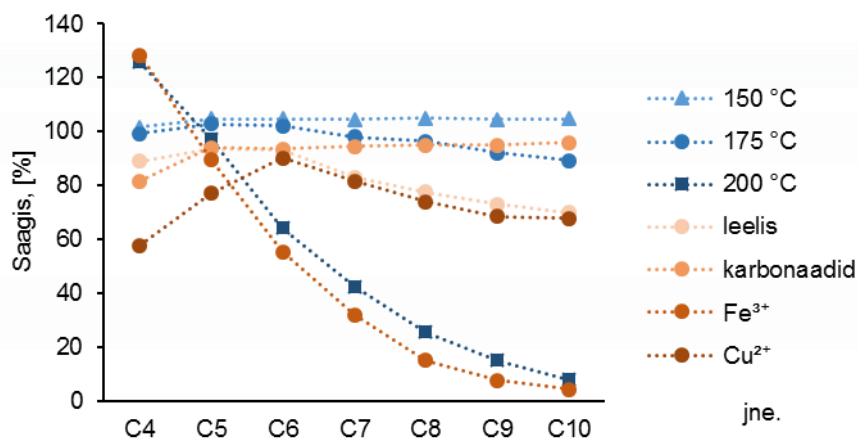
<sup>3</sup> Arujõe, M., Ploom, A., Mastitski, A., Järv, J. Influence of Steric Effects in Solid-Phase Aza-Peptide Synthesis. *Tetrahedron.* 2018, **59**, 2010-2013.

## Dikarboksüülhapete stabiilsus oksüdatsioonil õhuhapnikuga vesikeskkonnas

K. Kaldas, G. Preegel, K. Muldma, M. Lopp

Keemia ja biotehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn

Alifaatsed dikarboksüülhapped (DKH) on olulisteks lähteaineteks keemiatööstuse produktidele näiteks plastifikaatoritele, määrdeõlile ja mitmetele polümeeridele.<sup>1</sup> Siiski napib efektiivseid ning keskkonnasõbralikke meetodeid nende väärtuslike ühendite tootmiseks, eriti just pikema süsinikahelaga DKH jaoks. Üks võimalus DKH saamiseks on polümeerse süsinikmaterjali (näiteks biomassi või sette kivimites leiduva orgaanilise materjali) selektiivne degradatsioon õhuhapnikuga vesikeskkonnas (WAO – *wet air oxidation*) ning DKH eraldamine saadud segust.<sup>2</sup> Lisaks parimate tingimuste leidmisele süsinikmaterjali lõhustamiseks on kõrge DKH tootlikkuse saavutamiseks oluline välja selgitada produkti stabiilsus ning millised keemilised ja füüsikalised tegurid seda enim mõjutavad. See informatsioon võimaldaks disainida kõrgema kasuteguriga WAO üksuseid ning vähendades täielikku põlemist väheneks ka toodetavate kasvuhoonegaaside hulk. Käesoleva töö eesmärgiks oligi uurida alifaatsete DKH stabiilsust WAO protsessil subkriitilistes tingimustes. Määrati hapniku rõhu, temperatuuri, pH ja erinevate metallisoolade mõju DKH stabiilsusele. DKH (C4-C10) olid stabiilsed kõrge hapniku rõhu all (40 bar) kuni temperatuurini 175°C nii neutraalsetes kui happelistes tingimustes. Leeliste ja erinevate siirdemetallide lisamisel reaktsioonikeskkonda DKH stabiilsus langes, viies saagise mõnel juhul alla 10%. Samuti uuriti, millist mõju avaldab erinevate radikaale genereerivate orgaaniliste ühendite esinemine samas reaktsioonikeskkonnas. Leiti, et metüülresortsinoolid põhjustavad kiiret DKH oksüdeerumist lühema süsinikahelaga DKH-ks ning süsihappegaasiks.



Joonis 1. DKH stabiilsus erinevatel tingimustel

1 Vyver, S., Roman-Leshkov, Y. *Catal. Sci. Technol.* 2013, **3**, 1465-1479

2 Bhargava, S. K., Tardio, J., Prasad, J., Fogar, K., Akolekar, D. B., Grocott, S., *C. Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, **45**, 1221-1258.

## Osooni mõju atsetooniauru fotokatalüütilisele oksüdeerimisele Effect of ozone on photocatalytic oxidation of acetone vapour

M. Kask, J. Bolobajev, M. Kritševskaja

*Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool,  
Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn*

Antud töös uuriti atsetooniauru fotokatalüütilist oksüdatsiooni osooni ja UV-A kiirguse juuresolekul, kasutades katalüsaatorina klaasplaatidele kantud P25 TiO<sub>2</sub>-e. Lagundatavaks saateaineks valiti atsetoon, kuna see esineb nii heitgaasides kui ka välisõhus, avaldades kahjulikku mõju inimese tervisele ja keskkonnale.<sup>1</sup> Lisaks on atsetoon üks fotokatalüütiliste õhupuhastite efektiivsuse hindamiseks kasutatavatest saasteainetest.<sup>2</sup> Teadustöö eesmärgiks oli uurida osooni madala kontsentratsiooni (100-150 µg/l), atsetooni kontsentratsiooni, viibimis- ja eriviibimisaja ning õhuniiskuse mõju orgaanilise saasteaine lagunemisele, kasutades pidevat, järjestikku asetsevate sektsioonidega fotokatalüütilist reaktorit, mis võimaldab uurida erinevaid õhuvoolurežiime konstantse viibimisaja juures.

Käesolev uuring näitas osooni positiivset mõju fotokatalüütilisele saasteaine oksüdeerimisele. Osooni juuresolek kiirendas lagundamisprotsessi, mistõttu oli ka atsetooni lagundamiseks vajalik viibeaeg reaktoris madalam võrreldes katsetega, kus osooni ei kasutatud. Osooni puudumisel ei täheldatud atsetooni sisendkontsentratsiooni (vahemikus 20-60 ppm) märkimisväärset mõju atsetooni lagunemisele. See-eest soodustas osoon atsetooni oksüdeerumist, kuid ainult madalaima sisendkontsentratsiooni (20 ppm) puhul. Õhuniiskus ei avaldanud osooni juuresolekul ega osooni puudumisel atsetooni oksüdatsioonile olulist mõju.

<sup>1</sup> Feng, Y., Wang, W., Wang, Y., Sun, J., Zhang, C., Shahzad, Q., Mao, Y., Zhao, X., Song, Z., Experimental study of destruction of acetone in exhaust gas using microwave-induced metal discharge, *Sci Total Environ* 2018, **645**, 788 – 195.

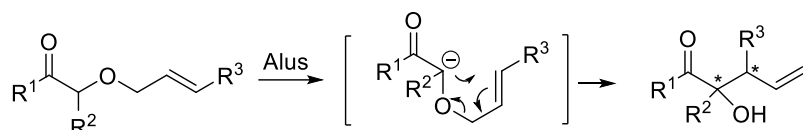
<sup>2</sup> Costarramone, N., Kartheuser, B., Pecheyran, C., Pigot, T., Lacombe, S., Efficiency and harmfulness of air-purifying photocatalytic commercial devices: From standardized chamber tests to nanoparticles release, *Catal Today* 2015, **252**, 35 – 40.

# Wittigi [2,3]-ümberasetusreaktsioon kui $\alpha$ -hargnenud tsüklopentanoonide formaalne asümmeetriline alküleerimismeetod

M. Kimm, M. Ošeka, T. Kanger

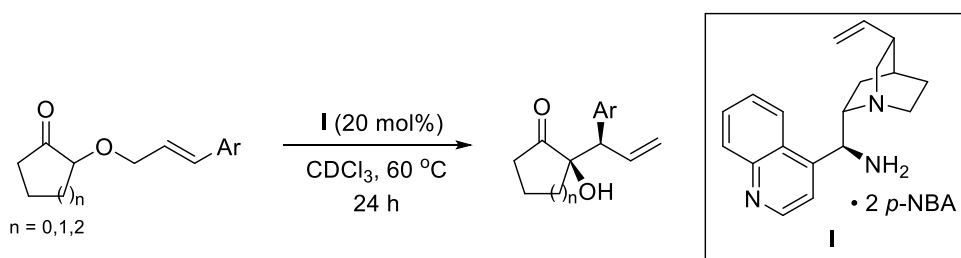
Keemia ja biotehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Akadeemia tee 15, 12618 Tallinn

Wittigi [2,3]-ümberasetusreaktsioon on peritsükiline sigmatroopne reaktsioon, mille käigus moodustub molekulis uus süsinik-süsinik sigmaside (Skeem 1). Oleme eelnevalt kirjeldanud kaht efektiivset organokatalüütilist meetodit Wittigi [2,3]-ümberasetusreaktsiooni läbiviimiseks oksindoolidel ja malonaatidel.<sup>1,2</sup>



Skeem 1.  $\alpha$ -hargnenud ketoonide Wittigi [2,3]-ümberasetusreaktsioon.

Wittigi [2,3]-ümberasetusreaktsiooni saab vaadelda kui formaalset meetodit  $\alpha$ -hargnenud ketoonide asümmeetriliseks alküleerimiseks, mis on keeruline ülesanne substraatide steerilise takistuse tõttu. Käesolevas töös uurime tsükliiliste  $\alpha$ -hargnenud ketoonide asümmeetrilist  $\alpha$ -alküleerimist kasutades Wittigi [2,3]-ümberasetusreaktsiooni. Rakendades tsüklopentaani derivaatide  $\alpha$ -alküleerimisel enamiinkatalüüsi, sünteesiti  $\alpha$ -hüdrosüketoonid suurepärase enantiomeerse puhtusega ning hea diastereomeerse suhte ja saagisega (Skeem 2).



9 näidet

saagis kuni 71%  
dr kuni 5,1:1  
ee kuni 95%/21%

Skeem 2. Tsüklopentanooni asümmeetriline Wittigi [2,3]-ümberasetusreaktsioon.

<sup>1</sup> Ošeka, M., Kimm, M., Kaabel, S., Järving, I., Rissanen, K., Kanger, T. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1358-1361

<sup>2</sup> Ošeka, M.; Kimm, M.; Järving, I.; Lippur, K.; Kanger, T. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2889-2897

# Tsinkporfüriinide ja Takemoto katalüsaatori võõrustaja-külaline supramolekulaarsete komplekside uurimine spektroskoopiliselt ja arvutuslikult

N. Konrad<sup>a</sup>, D. Meniailava<sup>b</sup>, I. Osadchuk<sup>a,c</sup>, D. G. Kananovich<sup>a</sup>

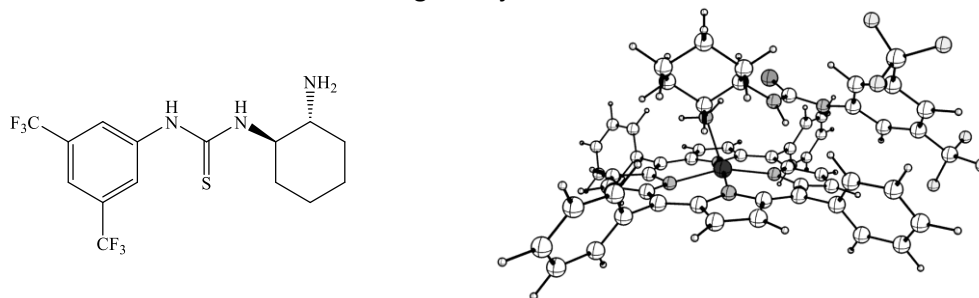
<sup>a</sup>Keemia ja biotehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn

<sup>b</sup>Füüsika teaduskond, Valgevene Riiklik Ülikool, Nezavisimosti 4, 220030 Minsk

<sup>c</sup>Charles Gerhardt' instituut, Montpellier' Ülikool, Auguste Broussonnet 163, 34090 Montpellier

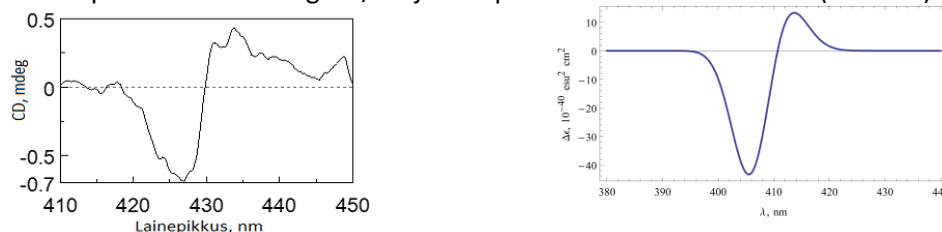
Metalloporfüriinid on laialdaselt kasutatud kromofoorid, millel on unikaalne absorptsioon. Tugevates supramolekulaarsetes kompleksides, kus akiraalne metalloporfüriin on võõrustaja ja kiraalne ühend on külaline, toimub kiraalsuse ülekande. Kirjandusest on teada, et mitte-interakteeruvates solventides nagu diklorometaan, seovad metalloporfüriinid tugevalt primaarseid amiine.<sup>1</sup>

Käesolevas töös on toodud tsinkporfüriinide ja Takemoto organokatalüsaatori<sup>2</sup> võõrustaja-külaline supramolekulaarsete interaktsioonide (Joonis 1) eksperimentaalsed ja arvutuslikud uurimused. Molekulidevahelise sidumistugevuse leidmiseks kasutati UV/Vis tiitrimist ja kiraalsuse ülekande jälgimiseks kasutati CD spektroskoopiat. Kõrgetasemelised kvantkeemilised arvutused viidi läbi tihedusfunktsionaalidega DFT ja TDDFT.



Joonis 1. Takemoto organokatalüsaatori ja tsinktetrafenüülporfüriini supramolekulaarse kompleksi arvutusliku tasakaaluoleku struktuur.

Kogu eksperimentaalset tööd toetavad arvutused, mis hõlmasid konformatsioonianalüüsi, geomeetria optimeerimist ning UV/Vis ja CD spektrite arvutust solvendis (Joonis 2).



Joonis 2. Tsinktetrafenüülporfüriini ja Takemoto organokatalüsaatori supramolekulaarse kompleksi eksperimentaalne (vasakul) ja arvutuslik (paremal) CD spekter

Saadud tulemusi saab kasutada, et arendada uusi katalüütilisi süsteeme ja kiraalseid sensoreid, mis põhinevad metallkatalüüsi, organokatalüüsi, supramolekulaarse keemia ja arvutuskeemia kombineerimisel.

Seda tööd toetasid Tallinna Tehnikaülikool (uurimistoetused B58 ja PUTJD749) ja Dora Plus programm.

<sup>1</sup> Hembury, G. A., Borovkov, V. V., Inoue, Y. *Chem. Rev.* 2008, **108**, 1-73.

<sup>2</sup> Okino, T., Hoashi, Takemoto, Y., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 12672-12673.

## Tseftriaksooni lagundamine vees heterogeenselt aktiveeritud persulfaadiga

L. Kuntus, B. Kaur, M. Trapido, N. Dulova, E. Kattel

*Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Ehitajate tee 5, 19086, Tallinn*

Vesi on eluks hädavajalik ning kuigi seda on Maal külluslikult, siis otseselt kasutatav on ainult 0,65% kogu vee massist. Lisaks on veeresursid väiksemal või suuremal määral saastunud. Koagulatsioon ja bioloogilised protsessid ei ole piisavalt efektiivsed, et eemaldada veest keerukate molekulidega antropogeenseid saasteaineid.

Süvaoksüdatsiooniprotsessid moodustavad grupi sarnaseid, kuid mitte identseid tehnoloogiaid, mis põhinevad suure reaktsioonivõimega hüdroksüülradikaalide tekkel.<sup>1</sup> Hüdroksüülradikaalid reageerivad peaaegu kõigi orgaaniliste molekulidega. Alternatiivina on hakatud kasutama sulfaatradiikaalidel põhinevaid süvaoksüdatsiooniprotsesse. Sulfaatradiikaalid on selektiivsed, püsivad ning kõrge oksüdatsioonipotentsiaaliga.<sup>2</sup>

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida UV-kiirguse ja götiidiga ( $\alpha$ -FeO(OH)) heterogeenselt aktiveeritud persulfaadi (PS) kasutamist mudelaine, beeta-laktaam antibiootikumi tseftriaksooni (CTA), lagundamiseks ülipuhtas vees ning põhjavees. Katsed viidi läbi kolmes süsteemis: UV-C, UV-C/PS and UV-C/PS/ $\alpha$ -FeO(OH). Töö käigus uuriti pH, persulfaadi ja götiidi dooside ning vesikeskkonna mõju tseftriaksooni lagundamisele ja mineraliseerimisele.

Katsete tulemuste põhjal leiti, et CTA lagunemine vastas pseudo-esimest järku reaktsiooni kineetikale ning kõigis süsteemides lagunes CTA 15 minutiga vähemalt 99,5%. Kõigis uuritavates süsteemides oli saasteaine lagundamise efektiivsus sarnane, kuid ainult UV-C kiirguse kasutamine ei vähendanud oluliselt üldorgaanilise süsiniku (TOC) kontsentratsiooni. Seega uuriti persulfaadi ja götiidi kontsentratsioonide mõju saasteaine eemaldamisele.

Tulemused näitasid, et kõrgema persulfaadi kontsentratsiooni puhul paranes ka TOC vähenemine, samas kui götiidi doosi suurendamine ei avaldanud TOC vähenemisele olulist mõju. Lisaks leiti, et liiga suure götiidi kontsentratsiooni puhul CTA lagunemine aeglustus. pH mõju uurimisel leiti, et UV-C/PS süsteemis ei olene TOC vähenemine oluliselt pH-st. Põhjavees oli CTA lagundamine kõige efektiivsem UV-C/PS protsessis, kuid üldiselt toimusid protsessid aeglasemalt kui ülipuhtas vees.

Valitud saasteaine tseftriaksooni kohta ei leidu olemasolevas kirjanduses andmeid götiidiga heterogeenselt aktiveeritud persulfaadi rakendamise uurimisest. Käesoleva töö tulemused annavad olulist infot, et eemaldada beeta-laktaamseid antibiootikume erinevatest vetest ning tööstuslikest heitvetest.

<sup>1</sup> Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulis, I., Rodrigo, M.A. *J Environ Manage.*, 2017, 195, 93-99.

<sup>2</sup> Boczkaj, G., Fernandes, A. *Chem Eng J.*, 2017, 320, 608-633.

## Erinevate $\alpha$ -naftoolide süntees ja dearomatiseerimine

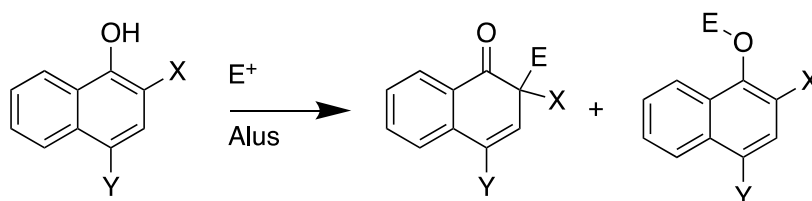
A. Larin, A. Paju, M. Lopp

Keemia ja biotehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Akadeemia tee 15, 12618, Tallinn

Fenool ja tema derivaadid on laialdaselt levinud erinevates looduslikes ja bioaktiivsetes molekulides.<sup>1</sup> Samuti kasutatakse orgaanilises sünteesis tihti fenoole ja naftoole lähteainetena. Fenoolide katalüütilised asümmeetrilised dearomatiseerimise reaktsioonid on üheks võimalikuks meetodiks erinevate kiraalsete tsükliliste enoonide sünteesiks, mida võib leida bioloogiliselt aktiivsete looduslike ühendite skelettidest.<sup>2</sup> Viimastel aastatel on ilmunud mitmeid artikleid, kus on näidatud häid tulemusi  $\beta$ -naftoolide halogenieerimisel, amineerimisel, allüüleerimisel ning nende dearomatiseerimisel. Mitmetes dearomatiseerimise reaktsioonides on varasemalt kasutatud erinevaid metallkatalüsaatoreid.

Meie grupp näidanud, et fenoolide ja naftoolide dearomatiseerimiseks toimivad hästi erinevad orgaanilised ja anorgaanilised alused. Sellest hoolimata pole varasemalt uuritud erinevate  $\alpha$ -naftoolide alküleerimise reaktsioone ning sellega kaasnevat dearomatiseerimist.

Selles töös näidatakse erinevate asendatud  $\alpha$ -naftoolide sünteesi, kasutades lähteainena  $\alpha$ -naftooli. Samuti uuriti asendatud  $\alpha$ -naftoolide dearomatiseerimist erinevatel tingimustel (Skeem 1).



Skeem 2.  $\alpha$ -naftoolide dearomatiseerimine alküleerimise teel

<sup>1</sup> Wu, W.-T., Zhang, L., You, S.-L., *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 1570-1580

<sup>2</sup> Tu, H.-F., Zheng, C., *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 3237-3241



# Tööstusjätmetest granuleeritud täitematerjali saamise optimeerimine ja produkti kvaliteedi hindamine

M-L. Leinus, H. Berber, K. Tamm, M. Uibu

Anorgaaniliste materjalide teaduslabor, Tallinna Tehnikaülikool, Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn

Eesti energiamajandus on iseseisev, põhinedes 68% ulatuses põlevkivil 2016. aasta seisuga.<sup>1</sup> Põlevkivi kaevandamise ning töötlemisega kaasnevad jäätmed moodustavad enam kui 80% Eestis tekkivatest jätmetest (2016).<sup>2</sup> Põlevkivitööstuse kõrval tekib jäätmeid ka teistes tööstusprotsessides, nagu näiteks olmejätmete põletamisel ning tsemendi tootmisel. Ladestamisega seotud keskkonnamõjude vähendamiseks ning looduslike ressursside kokkuhoidmiseks on oluline leida jätmetele taaskasutusvõimalusi. Lisaks tahketele jätmetele on tööstuse ja tootmisega kaasnevaks probleemiks kasvuhoonegaaside emissioonid, millest peamine on CO<sub>2</sub>.<sup>1</sup> Tööstuslike emissioonide vähendamiseks on mitmeid meetodeid – vähendada fossiilkütuste kasutamist, suurendada tootmise/tarbimise efektiivsust ning kasutada CO<sub>2</sub> püüdmis ja ladustamise meetodeid (CCS – *Carbon Capture and Storage*). Antud töö raames uuriti meetodit tööstusjätmete intensiivseks karboniseerimiseks (ACT – *Accelerated Carbonation Technology*) koos granuleerimisega. Karboniseerimine ehk külmsidumine mõjutab graanulite püsivust, kiirendab kõvenemist ja vähendab mahumuutuseid nn küpsemisel.<sup>3,4</sup>

Töö eesmärk oli eksperimentaalselt uurida, kas tööstusjätmetest (põlevkivituhad, tsemendi tootmisel tekkiv klinkritolm ning olmeprügi põletamisel tekkiv tuhk, samuti lubjakivi sõelmed) valmistatud ehituslikud täitematerjalid vastavad neile kehtestatud nõuetele ja standarditele. Peaesmärk oli optimeerida granuleerimis/karboniseerimistingimusi ning segude koostist ja hinnata produkti kvaliteeti. Antud uurimistöö oli osa suuremast projektist Anorgaaniliste materjalide Teaduslaboris (KIK17083 „Uuring tööstusjätmetest ehituslike täitematerjalide saamiseks koos CO<sub>2</sub> sidumisega“).

Töö käigus uuriti tööstusjätmete CO<sub>2</sub> sidumismahukust, tekkinud graanulite mikrostruktuuri ja morfoloogiat, leostuskäitumist ja mehaanilisi omadusi. Selgus, et uuritud jätmetel on potentsiaali CO<sub>2</sub> sidujana ning ehitusmaterjalide toormena. Tööstusjätmete CO<sub>2</sub> sidumismahukus varieerus vahemikus 23...93 kg/t jätmete kohta. Peamiseks CO<sub>2</sub> siduvaks ühendiks on vaba lubi, mille sisaldus on olmejätmete tuhkades ja põlevkivituhas võrdlemisi suur (10...15%). Toodetud graanuleid tekkis enim suurusvahemikus 4<x<10mm, tugevusega kuni 4,5 MPa ning näivtihedusega 2,1 g/cm<sup>3</sup>. Kõige tugevamaid ja leostustestis püsivamaid graanuleid andis segu koostisega: olmejätmete põletamisel tekkivate suitsugaaside puhastusjääk (MSWI APCr), põlevkivituhk, klinkritolm ja tsement. Jätmete karboniseerimisel ja granuleerimisel suudeti aluseliseid jätmeid stabiliseerida, nimelt vähenes granuleeritud jätmete leostusvee pH, elektrijuhtivus ning granulaadi maatriksisse suudeti kapseldada raskmetalle, eelkõige Zn. Probleemseks osutus Cl<sup>-</sup> iooni leostumine graanulitest, mis sisaldasid MSWI APCr. Täitematerjali füüsikalised (suurus 4<x<16, tihedus <2000 kg/m<sup>3</sup>), mehaanilised (tugevus >5 MPa) ja leostus omadused (pH, TDS, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Pb, Cr, Zn, Mo) vastasid üldiselt standardites (EN 13055, EN 13242) seatud nõuetele ja neid on võimalik kasutada ehitusplokkide tootmisel.

<sup>1</sup> Keskkonnaamet, Greenhouse Gas emissions in Estonia 1990–2016, 2018.

<sup>2</sup> Statistikaamet, KK068: Jätmete ke ja jäätmeliigi ja tegevusala järgi, 2016.

<sup>3</sup> Zhang, D., Ghouleh, Z., Shao, Y., Review on carbonation curing of cement-based materials. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 2017, **21**, 119–131.

<sup>4</sup> Jang, J. G., Kim, H. J., Lee, H. K., Review on recent advances in CO<sub>2</sub> utilization and sequestration technologies in cement-based materials. *Construction and Building Materials* 2016, **127**, 762-773.

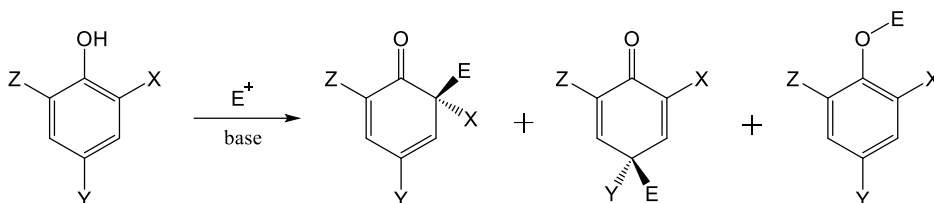
## Fenoolide dearomatiseerimine: Elektrofiilne asendus *versus* elektrofiilne liitumine

E. Lopušanskaja, M. Lopp

Keemia ja biotehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Akadeemia tee 15, 12618 Tallinn

Aromaatsete ühendite dearomatiseerimine on üks võimekas viis keeruliste molekulide sünteesimiseks lihtsatest ja kergesti kättesaadavatest lähteainetest. Eriti huvipakkuv on fenoolide dearomatiseerimine, kus tekivad tsükloheksadienooni derivaatidid, paljude looduslike ja bioaktiivsete molekulide struktuurielemendid. Praegu on fenoolide dearomatiseerimine mitte-oksüdeerivates tingimustes veel piiratud võimekusega meetod.<sup>1,2</sup> Veelgi väiksem on nende reaktsioonide hulk, kus kasutatakse elektrofiilidena haliide.

Käesolevas töös kasutati erinevalt asendatud fenoolide elektrofiilses alküülimisreaktsioonis. Uuriti asendajate toimet ja erinevaid tingimusi suunamaks reaktsiooni selektiivselt liitumise suunas.



Skeem 1. Elektrofiilne liitumine asendatud fenoolideks ning eetri moodustumine

<sup>1</sup> Phipps, R. J., Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1268-1271

<sup>2</sup> Rousseaux, S., García-Fortanet, J., Sanchez, M., Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9282-9285

## Oksakaliks[4]areeni derivaatide süntees

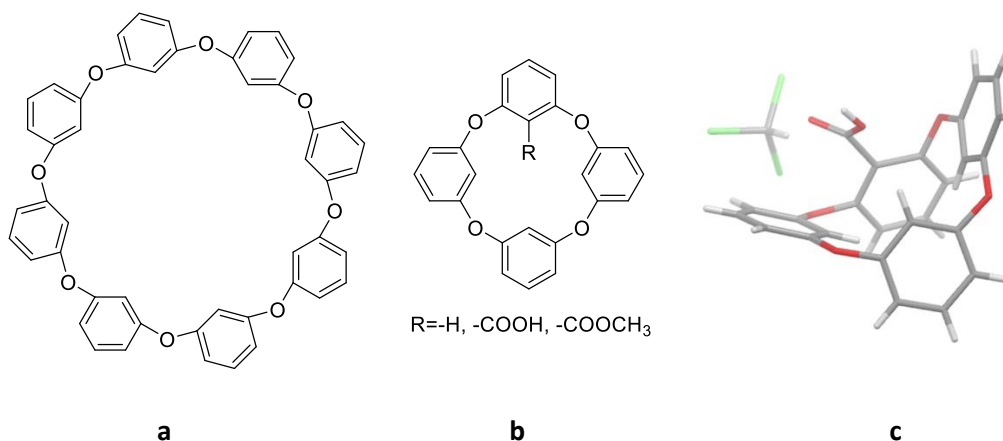
M.-L. Ludvig<sup>a,b</sup>, A. Peterson<sup>a,b</sup>, J. Matrõnova<sup>b</sup>, R. Aav<sup>b</sup>, J. Adamson<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Keemilise Füüsika Labor, Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut, Akadeemia tee 23, 12618

Tallinn <sup>b</sup>Keemia ja Biotehnoloogia Instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Akadeemia tee 15, 12618

Tallinn

Kaliksareenid on supramolekulaarses keemias tuntud kunstlike retseptoritena, moodustades “võõrustaja-külaline” komplekse väiksemate molekulidega. Kaliksareene on kasutatud katalüsaatoritena<sup>1</sup>, radioaktiivsete jäätmete utiliseerimiseks<sup>2</sup> ning erineva funktsiooniga materjalide valmistamisel<sup>3</sup>. Oksakaliksareenide keemilised ja füüsikalised omadused on veel vähe uuritud, kuid oma ehituse poolest on nendel ühenditel potentsiaali spetsiifiliselt siduda mitmesuguseid külaliskomplekse. Oksakaliksareene (Joonis 1) on võimalik sünteesida kahel erineval viisil – läbi Ullmanni sidestusreaktsiooni<sup>4</sup> ja nukleofiilse aromaatses asendusreaktsiooni<sup>5</sup>. Antud töös teostati sünteesi mõlemal viisil. Parimad saagised andis Ullmanni sidestusreaktsioon, millega sünteesiti asendamata oksakaliks[4]areen (31%) ja oksakaliks[8]areen (6%) ning samuti karboksüülasendatud oksakaliks[4]areen (5%).



Joonis 1. a) Asendamata oksakaliks[8]areen; b) asendamata oksakaliks[4]areen, asendatud oksakaliks[4]areenid; c) karboksüülasendatud oksakaliks[4]areeni mono-kristallstruktuur  $\text{CHCl}_3$  solvaadina.

Kasutatud kirjandus:

<sup>1</sup> Kang, Y.; Zyryanov, G.V.; Rudkevich, D. Chem. Eur. J. 2005, 11, 1924 – 1932.

<sup>2</sup> Urban, I.; Ratcliffe, N.M.; Duffield, J.R.; Elder, G.R.; Patton, D. Chem. Commun., 2010, 46, 4583–4585.

<sup>3</sup> Zhang, F.; Sun, Y.; Tian, D.; Shin, W.S.; Kim, J.S.; Li, H. Chem. Commun., 2016, 52, 12685-12693.

<sup>4</sup> Peterson, A.; Kaabel, S.; Kahn, I.; Pehk, T.; Aav, R.; Adamson, J. Chemistry Select., 2018, 31, 9091-9095.

<sup>5</sup> Konishi, H.; Tanaka, K.; Teshima, Y.; Mita, T.; Morikawa, O.; Kobayashi, K. Tetrahedron Lett., 2006, 47, 4041-4044.

## Poorsete metall-orgaaniliste võrgustike monokristallide püsivuse uurimine solvendivahetusel

J. Martõnova<sup>a</sup>, S. Kaabel<sup>a</sup>, K. Šubin,<sup>b</sup> J. Adamson,<sup>c</sup> R. Aav<sup>a</sup>

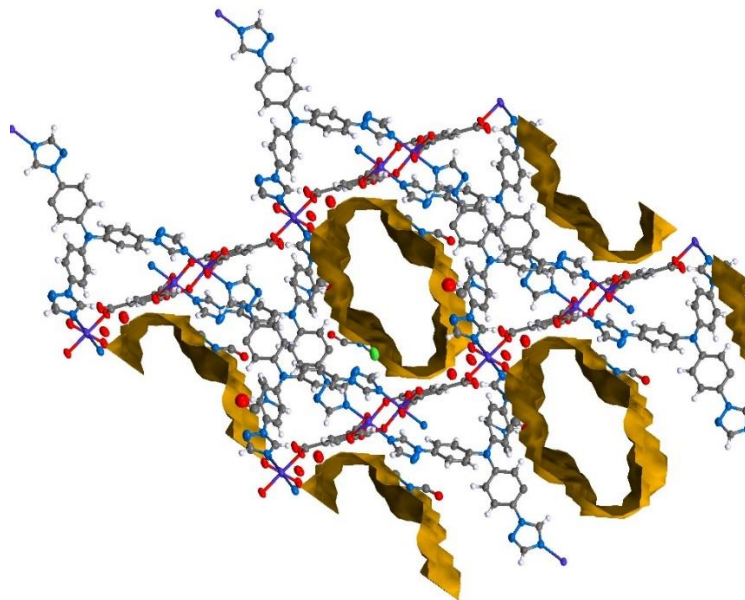
<sup>a</sup>Keemia ja biotehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Akadeemia tee 15, 12618 Tallinn

<sup>b</sup>Latvian Institute of Organic Synthesis, Aizkraukles 21, LV-1006, Riga, Latvia

<sup>c</sup>Keemilise ja bioloogilise füüsika instituut, Akadeemia tee 23, 12618 Tallinn

Viimastel aastatel on metall-orgaanilised võrgustikud muutunud oma mitmekülgsete võimalike rakenduste pärast kiiresti arenevaks uurimissuunaks. Tänu oma poorsusele on metall-orgaanilised võrgustikud leidnud laialdast rakendust ka kristalliliste käsnadena<sup>1</sup>, mis on loodud määramaks raskesti kristalliseeruvate ühendite kristallstruktuure monokristallide röntgenkristallograafiat (SC-XRD) kasutades<sup>2,3</sup>. Kristallilise käsna monokristalli asetamisel analüüti sisaldavasse lahusesse kontsentreerub analüüt solvendi aeglasel aurustamisel kristallilise käsna sisse, ning analüüdi kristallstruktuuri saaks seejärel SC-XRD'ga määrata<sup>1,2,4</sup>.

Analüüsisime metall-orgaanilist võrgustikku (MOF), mis sünteesiti koobaltisoolast ning tris(4-(1*H*-1,2,4-triasool-1-ül)fenüül)amiini ligandist polaarses orgaanilises solvendis dimetüülformamiidis (DMF). Mõõdeti MOF-i monokristallstruktuur ning kristallidele teostati solvendivahetus tsükloheksaani ja dietüüleetriaga. Kristallide struktuuride ühikraku parameetrite minimaalse muutumise põhjal järeldati, et solvendivahetuse tagajärjel ei teki uut metall-orgaanilist võrgustikku ning võrgustiku struktuuri ei rikuta, samuti märgati erinevust solvendimolekulide käitumises MOFi poorides. Samuti kirjeldati MOFi solvendivahetuse kineetikat 1H NMR analüüsiga. Tulemused kinnitasid hüpoteesi, mistõttu võiks antud metall-orgaaniline võrgustik sobida rakenduseks kristallilise käsnana väikeste orgaaniliste molekulide kristallstruktuuride määramisel.



Joonis 1. Metall-orgaaniline võrgustik ja selle pooride läbilõige enne solvendivahetust

<sup>1</sup> Inokuma, Y.; Yoshioka, S.; Ariyoshi, J.; Arai, T.; Hitora, Y.; Takada, K.; Matsunaga, S.; Rissanen, K.; Fujita, M. *Nature* 2013, 495 (7442), 461–466.

<sup>2</sup> Du, Q.; Peng, J.; Wu, P.; He, H. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2018, 102, 290–310.

<sup>3</sup> Ohashi, Y. *Structural Determination Of Unstable Species*. In *Models, Mysteries and Magic of Molecules*; Springer, Dordrecht, 2008; pp 109–135.

<sup>4</sup> Ramadhar, T. R.; Zheng, S.-L.; Chen, Y.-S.; Clardy, J. *CrystEngComm* 2017, 19 (31), 4528–4534.

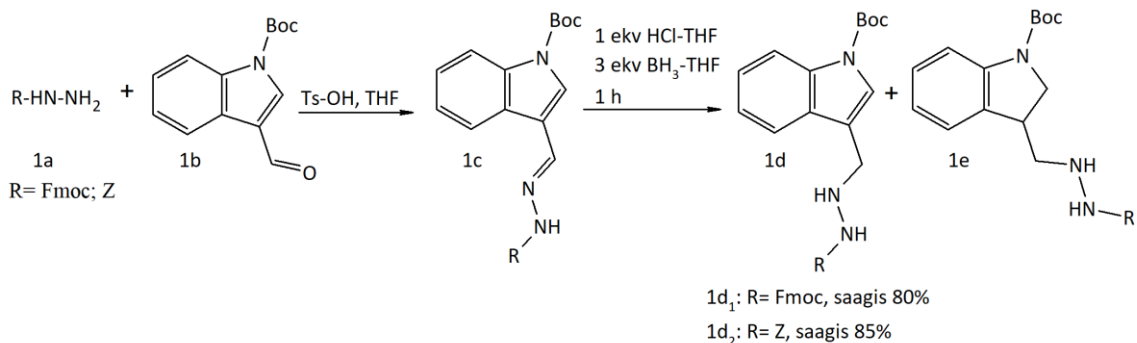
## Regioselektiivse Fmoc- ja Z-kaitstud asa-trüptofaani prekursorite sünteesimeetodi väljatöötamine ja optimeerimine

K. Vahter, A. Mastitski, J. Järv

Keemia instituut, Tartu Ülikool, Ravila 14a, 50411 Tartu

Hüdrasiini derivaadid on kasutusel erinevate ravimite toimeainetena ning pakuvad huvi tulevaste preparaatide väljatöötamisel. Üheks selliseks ainerühmaks on asa-peptiidid, mis erinevad tavapeptiididest suurema metaboolse stabiilsuse poolest. Ka asa-peptiidide süntees erineb tavalisest peptiidsünteesist, kuna vastavad asa-aminohapped on ebastabiilsed. Seetõttu kasutatakse asa-peptiidide sünteesil prekursoritena monokaitstud alküülhüdrasiine. See tekitab vajaduse erinevate kaitstud hüdrasiinide sünteesiks ning alküülimiseks.<sup>1</sup>

Asa-trüptofaani prekusoreid on varem sünteesitud otsese<sup>2</sup> ning redutseeriva alküülimise teel.<sup>3</sup> Mõlemal juhul on saagised pigem keskpärased. Esimene meetod nõuab pikka reaktsioonirada vastava alküülhalogeniidi saamiseks,<sup>2</sup> teine meetod aga nõuab kõrget rõhku, rohkelt aega ja kalli Pd katalüsaatori kasutamist.<sup>3</sup> Seetõttu asuti N-Fmoc/Z-N"-Boc kaitstud asa-trüptofaani prekursorite (1d<sub>1</sub>, 1d<sub>2</sub>) sünteesiks otsima lihtsamat ning paremat saagist andvat N-Boc-indool-3-aldehüüdi hüdrasoonide (1c) redutseerimise meetodit kasutades redutseerijana 3 ekv BH<sub>3</sub>-THF.



Täheldati, et protoneerimata hüdrasooni redutseerimisel toimus produkti ulatuslik üleredutseerumine vastavaks indoliiniks, andes umbes 1:1 hüdrasinometüülindooli (1d) ning indoliini (1e) segu. Parandamiseks selle redutseerimise selektiivsust, otsustati kasutada happega protoneerimist (HCl lahuses THF-s). Selle tulemusel tekkis üleredutseerunud produkti vähem kui 5%. Samuti optimeeriti reaktsiooni aega, happe kogust ning redutseerija hulka. Optimeerimisel saadud tulemused on toodud skeemil.

Käesoleva uurimistöö valmimist toetas Eesti Haridus- ja Teadusministeeriumi projekt IUT 20-15.

<sup>1</sup> Ragnarsson, U. *Chem. Soc. Rev.* 2001, **30** (4), 205–213

<sup>2</sup> Mastitski, A., Haljasorg, T., Kipper, K., Järv, J. *Proc. Est. Acad. Sci.* 2015, **64** (2), 168.

<sup>3</sup> Boeglin, D., Lubell, W. D. *J. Comb. Chem.* 2005, **7** (6), 864–878.

## Narkotestri arendamine narkootikumide tuvastamiseks süljes

P. Saar-Reismaa<sup>a</sup>, E. Erme<sup>b</sup>, M. Kulp<sup>a</sup>, J. Gorbatšova<sup>a</sup>, M. Kaljurand<sup>a</sup>,  
M. Vaher<sup>a</sup>, J. Mazina-Šinkar<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Keemia- ja biotehnoloogia Instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Akadeemia tee 15, 12618, Tallinn

<sup>b</sup>Omec OÜ, Riia tee 185, 51014, Tartu

Keelatud narkootiliste ja psühhotroopsete ainete tarvitamine ja sõltuvus nendest on ülemaailmne probleem, mis tabab tuhandeid ohvreid igal aastal. Viimased andmed näitavad, et narkootiliste ainete tarbimine maailmas on praegu saavutanud kõigi aegade kõrgeima taseme. Ka Eestis ei ole narkootikumide kasutamise osas vähenemise tendentsi märgata. Niisiis on narkomaania üks tõsisematest probleemidest, mille lahendamine on oluline nii riiklikul kui ka rahvusvahelisel tasandil.

Käesoleva uurimistöö eesmärgiks oli välja töötada portatiivne analüsaator narkootiliste ainete tuvastamiseks sülje proovides. Väljatöötatud narkotestri printsiip põhineb kahe tehnoloogia sümbioosil. Kapillaarelektroforeesi instrument (KE), mis on lihtsasti miniaturiseeritav, ühendati UVC piirkonnas fluorestsentsdetektoriga. Paljud narkootilised ained nagu kokaiin, amfetamiin ja amfetamiini analoogid, opioidid (heroiin, morfiin, kodeiin), kannabinoidid ( $\Delta$ -9-tetrahydrokannabinool, kannabinool, kannabidiol), psilotsibiin, lüsergiinhappe dietüülamiid ehk LSD, 3,4-metüleendioksümetamfetamiin (MDMA) ja selle analoogid omavad natiivset fluorestsentsi<sup>1</sup>.

Narkotestri tundlikkus vastab DRUID<sup>2</sup> soovituslikele piirnormidele narkootiliste ainete tuvastamiseks sülje proovis (intrumentaalne määramispiir 1.6 ng/mL MDMA, MDA, MDEA; 33 ng/mL PMA ja PMMA; 42 ng/mL kokaiin ja 50 ng/mL kokaetüleen)<sup>3</sup>. Samuti katsetati arendatud narkotestrit koostöös politseiga muusikafestivalidel „Weekend 2016“, „Weekend 2017“ ja „Weekend 2018“ (Pärnus), kus tuvastati erinevate narkootikumide tarvitajaid. Kokku tuvastati väljatöötatud narkotestriga üle saja narkootikumide tarbimise juhtumi.

Käesolev uurimistöö oli finantseeritud Sisejulgeoleku fondi (LEP18060), Prototroni ja IUT 3320 poolt.

<sup>1</sup> Mazina, J., Aleksejev, V., Ivkina, T., Kaljurand, M., Poryvkina, L. J. *Chemom* **2012**, *26*, 442-455.

<sup>2</sup> Simonsen, K. W., Steentoft, A., Hels, T., Bernhoft, I. M., Rasmussen, B. S., Linnet, K. *Forensic Sci. Int.* **2012**, *221*, 33-38

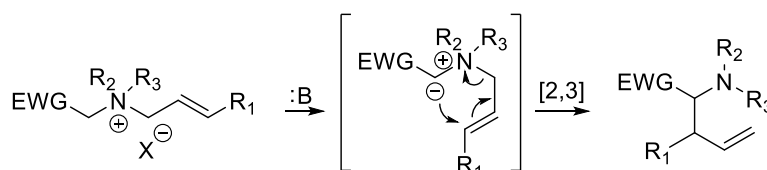
<sup>3</sup> Saar-Reismaa, P., Kulp, M., Vaher, M., Kaljurand, M., Mazina-Šinkar, J. *Analytical methods*, 2017, **9**, 3128-3133.

## N-allüülammooniumüliidide Stevensi [2,3]-ümberasetusreaktsioon

A. Murre, K. Erkman, T. Kanger

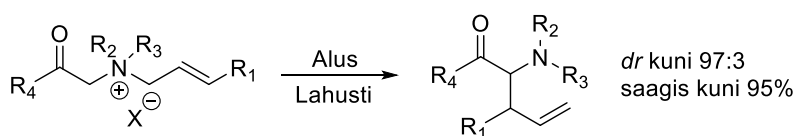
Keemia ja biotehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool,  
Akadeemia tee 15, 12618 Tallinn

Ümberasetusreaktsioonid on peritsükliised sigmatroopsed reaktsioonid, mille tulemusena moodustatakse uus süsinik-süsinik  $\sigma$ -side. Varasemalt on meie uurimisrühmas välja töötatud meetodid asümmeetrilise Wittigi [2,3]-ümberasetusreaktsiooni läbiviimiseks 3-tsinnamüüloksüindoolidel ning 2-tsinnamüüloksümalonaatidel.<sup>1,2</sup> Antud töös keskenduti N-allüülammooniumüliidide Stevensi [2,3]-ümberasetusreaktsiooni uurimisele, mille abil on võimalik sünteesida mittelooduslikke asendatud aminohapete derivaate (Skeem 1).



Skeem 3. Stevensi [2,3]-ümberasetusreaktsiooni üldine skeem

Töö tulemusena näidati, et sõltuvalt ammooniumsoolade asendajatest ning reaktsiooni tingimustest, on Stevensi [2,3]-ümberasetusreaktsiooni võimalik teostada kõrge diastereoselektiivsuse ning saagisega. Suurepärase diastereoselektiivsuse (kuni 97:3) saadi kasutades elektronaktseptoorse rühmana oksasolidinüülrühma (Skeem 2).



Skeem 2. Diastereoselektiivne Stevensi [2,3]-ümberasetusreaktsioon

Asümmeetrilise Stevensi [2,3]-ümberasetusreaktsiooni läbiviimiseks kasutati kiraalse mõjurina (S)-4-bensüüloksasolidiin-2-ooni. Optimeeritud tingimustel saadi ümberasetusprodukt diastereomeerse suhtega 84:8:7:1, millest tulenevalt on produkti enantiomeerne puhtus vähemalt 91%.

<sup>1</sup> Ošeka, M.; Kimm, M.; Kaabel, S.; Järving, I.; Rissanen, K.; Kanger, T. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1358-1361.

<sup>2</sup> Ošeka, M.; Kimm, M.; Järving, I.; Lippur, K.; Kanger, T. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2889-2897.

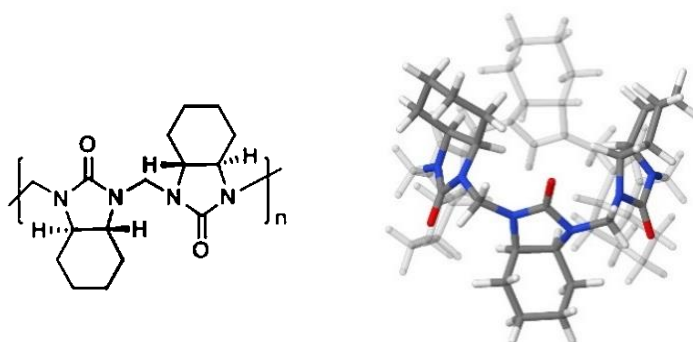
# Tsükloheksanopoolkukurbituriilide moodustumise mehhanism

T. Narva, R. Aav, T. Tamm

Keemia ja biotehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn

Tsükloheksanopoolkukurbituriilid (cycHC) moodustavad võõrustajamolekulide perekonna, mis on võimelised siduma erinevaid väikesemõõtmelisi anioone. Mitmed cycHC'd on kiraalsed<sup>1</sup>, mis eristab neid paljudest teistest teadaolevatest võõrustajamolekulidest supramolekulaarses keemias.

Hiljuti sünteesiti ja kirjeldati meie instituudis uus liik cycHC'sid, mis koosnevad (*all-cis*)-tsükloheksanoetüleenuurea monomeeridest. Nende õõnsused pole suletud, nagu *trans*-isomeeridel, vaid mõlemast otsast avatud ja paindlikud, olles võimelised mahutama suuremaid külalisi.



Joonis 3. *trans*-cycHC[n] (vasakul) ja *cis*-cycHC[6] (paremal)

Käesolevas töös uuriti arvutuskeemiliselt cycHC'de moodustumise mehhanismi esimesi etappe. Arvutusaja vähendamiseks modelleeriti cycHC'de asemel asendamata poolkukurbituriile.

Reaktsioon saab alguse formaldehüüdi protoneerimisest, mille järel molekuli atakeerib etüleenuurea lämmastiku aatom. Seejärel toimub vaheühendi deprotoneerimine lämmastiku aatomi ja protoneerimine hapniku aatomi juurest, millele järgneb vee elimineerimine ning imiiniumi moodustumine.

Üheks keerulisemaks takistuseks osutus lämmastiku aatomi deprotoneerimine, sest esmapilgul ei leidunud selleks sobilikku alust. Kõigil potentsiaalsetel kandidaatidel – vesi, kloriid, formaldehüüd – on madalamad arvutuslikult saadud prootonafiinsused kui vaheühendil. Arvutuste tulemusena postuleeriti prootoni ülekande kahe intermediaadi vahel. Lämmastiku aatomi kui H<sup>+</sup>-aktseptori korral saadi gaasifaasis barjääriks 28 kJ·mol<sup>-1</sup> ja H<sub>2</sub>O solvendis 32 kJ·mol<sup>-1</sup>. Hapniku aatomi kui H<sup>+</sup>-aktseptori puhul osutus ülekande gaasifaasis barjäärivabaks.

Kõik arvutused sooritati DFT mudeliga BP86/def2-TZVP, kasutades tarkvarapaketti Turbomole.

Uurimistööd on finantseerinud Eesti Teadusagentuur (PUT 692, PUT 1683).

<sup>1</sup> Prigorchenko, E., Öeren, M., Kaabel, S., Fomitšenko, M., Reile, I., Järving, I., Tamm, T., Topic, F., Rissanen, K., Aav, R *Chem. Comm.* 2015, **51**, 10921.



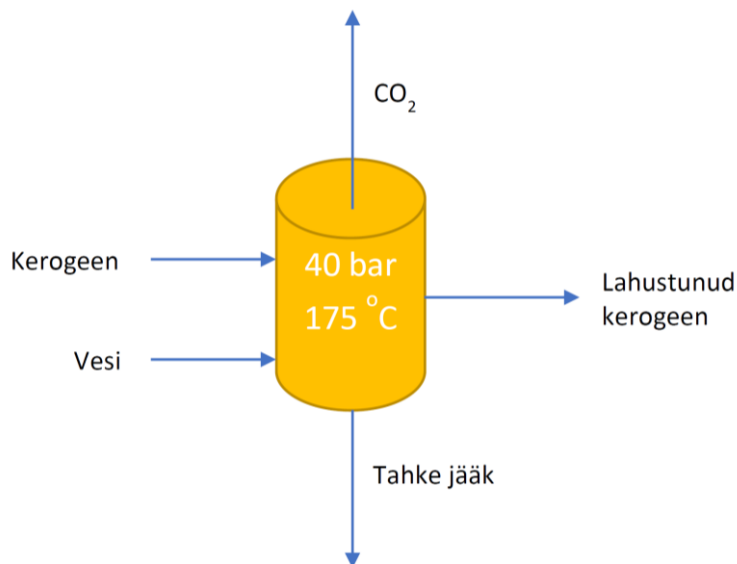
## Kerogeeni oksüdatiivne lahustamine vees

A. Niidu,<sup>a</sup> K. Kaldas,<sup>a</sup> H. Grenman,<sup>b</sup> K. Eränen,<sup>b</sup> G. Preegel,<sup>a</sup> T. Salmi,<sup>b</sup> M. Lopp<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Keemia ja biotehnoloogia instituut, Loodusteaduskond, Tallinna Tehnikaülikool  
Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn, Eesti

<sup>b</sup>Loodus- ja inseneriteaduskond, Åbo Akademi Ülikool,  
Porthansgatan 3, FI-20500, Turku, Soome

Kerogeeni vääristamiseks on viimase saja aasta vältel vaadatud peamiselt elektri ja põlevkiviõli tootmise poole. Kogu ajaloo jooksul on vaid kaks uurimisrühma valinud teemaks alternatiivi – kerogeeni kontrollitud oksüdatsiooni,<sup>3,4</sup> mis võimaldab saada kõrgema lisandväärtusega tooteid, dikarboksüülhappeid. Esimeseks astmeks nimetatud orgaaniliste hapete saamisel on kerogeeni oksüdatiivne lahustamine keskkonda, kus toimub edasine muundumine soovitud produktideks. Käesolevas töös uuriti perioodilises süsteemis, hapniku keskkonnas, konstantsel rõhul ja temperatuuril, kerogeeni oksüdatiivset veeslahustumise dünaamikat. Seejuures varieeriti oksüdandi ja orgaanilise aine vahekorda.



**Joonis 1.** Kerogeeni lahustumise protsess

<sup>3</sup> Proskurjakov, V.A., Soloveichik, Z.V., *Trudy, Vsesoj. N.I. Instituta po Pererabotke i Issl. Topliva*, 1961, **10**, 64-80.

<sup>4</sup> Z.A. Degtereva, A.S. Fomina *Eesti TA Toimetised*, 1959, No 2, 122-136.

## **Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> õhukesed absorberkihid pool-läbipaistvatele päikesepatareidele**

**I. Oja Acik, J. S. Eensalu, A. Katerski, M. Krunks**

*Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool,  
Ehitajate tee 5, 19086, Tallinn*

Antimonsulfiid (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) kuulub hiljuti huviorbiiti kerkinud uudsete päikeselementide absorbermaterjalide hulka. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (neeldumiskoeffitsent  $1.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  450 nm juures) õhukesi kilesid on valmistatud erinevate keemiliste ja füüsikaliste meetoditega. Päikesepatareide ja – paneelide tootmiskulude vähendamiseks on tarvis kasutusele võtta kiired, majanduslikult otstarbekad ja lihtsalt juhitavad sadestusprotsessid. Nendele kriteeriumidele vastab keemiline pihustussadestuse meetod, mis on robustne ja tööstuses kasutatav õhukeste pinnete valmistamise meetod.

Antud uuringus valmistati Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> õhukesed kiled ultrahelipihustussadestuse meetodil. Kiled pihustati SbCl<sub>3</sub> ja SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> lahustest metanoolis 200°C juures ja järeltöödeldi vaakumis või lämmastikus temperatuuride vahemikus 200 – 300 °C. Sadestustemperatuuri, lähtesoolade molaarsuhte ja termilise järeltöötamise temperatuuri mõju kilede omadustele uuriti Raman spektroskoopia, röntgendifraktsiooni, skaneeriva elektronmikroskoobi, energiadispersiivse röntgenspektroskoopia ja UV-vis-NIR spektroskoopia meetoditega. Pihustussadestatud kiledel põhinevate hübriid päikesepatarei võimekust mõõdeti pinge-voolu ja välise kvantefektiivsuse meetoditega.

Näidati, et Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> õhukesi kilesid on võimalik valmistada ultrahelipihustussadestuse meetodil õhus ning nende struktuuri, morfoloogiat ja optoelektrilisi omadusi saab reguleerida sadestustemperatuuri, Sb ja S lähtesoolade molaarsuhte ja järeltöötamise temperatuuri kaudu. Leiti, et hapniku- ja kloorivabad Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kiled (keelutsooni laius 1.8 eV) kasvavad keemilise pihustussadestuse meetodil järgides Volmer-Weber 3D kuplilist kasvumehhanismi.

Pihustussadestatud Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> absorberkihiga hübriidsete päikesepatareide efektiivsuseks mõõdeti 5.5% AM1.5 juures ja 10% AM1.5 x 0.03 juures. Selles töös saadud päikesevalguse elektri muundamise tegurid kinnitavad pihustussadestuse tehnoloogia sobilikkust Sb<sub>2</sub>S absorberkihtide ja poolläbipaistvate päikesepatareide valmistamiseks. Antud päikesepatarei struktuurid on paljulubavad kasutamiseks aken-päikesepaneelina tuleviku hoonetes.

# Mono-tsinkporfüriinide CD spektrite arvutuslik simuleerimine

## I. Osadchuk

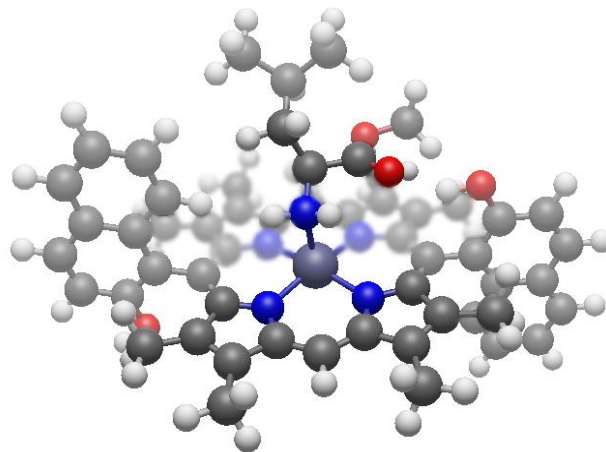
*Keemia ja biotehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Ehitajate tee 5, 19086 Tallinn*  
*Charles Gerhardt' instituut, Montpellier' Ülikool, Auguste Broussonnet 163, 34090 Montpellier*

*Circular dichroism* on väga levinud tööriist proteiinide uurimiseks, eriti nende struktuuri määramiseks. Viimasel ajal pööratakse palju tähelepanu kiraalsuse ülekandele ehk indutseeritud kiraalsusele, kus kiraalne külaline määrab terve süsteemi kiraalsust mittekiraalsete metalloporfüriinidega sidumisel.

On näidatud, et bis-metalloporfüriinid võivad olla kiraalsuse retseptoriteks väikeste kiraalsete külaliste jaoks.<sup>1</sup> Bis-metalloporfüriinid moodustavad nendega stabiilseid komplekse intensiivsete CD signaalidega. Analoogselt bis-metalloporfüriinidega moodustuvad väikeste kiraalsete külalistega komplekse ka mono-metalloporfüriinid,<sup>2</sup> kuid sellel juhul tekkinud kompleksid on vähem stabiilsed ja CD signaalid on nõrgemad, mis on seotud teistsuguse CD signaali moodustamise mehhanismiga.

Mõlemaid komplekside tüüpe (nii bis-metalloporfüriinide kui ka mono-metalloporfüriinide) on uuritud eksperimentaalselt ning teoreetiliselt.<sup>3</sup> Bis-metalloporfüriinide eksperimentaalselt määratud spektreid toetatakse tihti ka arvutuslikult simuleeritud spektritega, aga mono-metalloporfüriinide juhul leidsime me ainult mõned üksikud tööd, milles on esitatud arvutuslikult simuleeritud CD spektrid.<sup>2</sup>

Käesolevas töös on esitatud tsinkporfüriinide arvutuslikult simuleeritud CD spektrid, mis on saadud erinevate arvutuslike meetodite abil.



Joonis 1. Tsinkporfüriini ja Leu-OMe supramolekulaarne kompleks.

<sup>1</sup>Hembury, G. A., Borovkov, V. V., Inoue, Y. *Chem. Rev.* 2008, **108**, 1-73.

<sup>2</sup>Mizutani, T., Ema, T., Yoshida, T., Remié, T., Ogoshi, H. *Inorg. Chem.* 1994, **33**, 3558-3566

<sup>3</sup>Lu, H., Kobayashi, N. *Chem. Rev.* 2016, **116**, 6184-6261

## 2,9-Asendatud fenantroliinide kompleksi moodustamine f-ploki elementidega

R. Palla, S. Kukk ja P. Burk

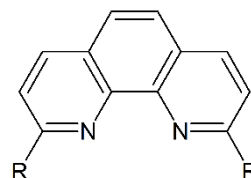
Keemia instituut, Tartu Ülikool, Ravila 14a, 50411 Tartu

Puhaste f-elementide saamine on keeruline ja kalline, mistõttu on oluline nende taaskasutamine ja eraldamine erinevatest allikatest. Eriti huvipakkuv on selektiivne lantanoidide ja aktinoidide eraldamine radioaktiivsetest jääkidest, mis võimaldab oluliselt vähendada radioaktiivsete jäätmete hulka ning taaskasutust.<sup>1,2</sup> Senini on parimaid tulemusi andnud komplekseerimine lämmastik-doonor ligandidega ning nende välja ekstrahheerimine orgaaniliste solventidega.<sup>3</sup>

1,10-Fenantroliin on teada-tuntud metalli kationide kompleksimoodustaja. Võrreldes analoogsete heteroaromaatsete ühenditega, näiteks 2,2-bipüridiiniga, on 1,10-fenantroliinil fikseeritud lämmastik-doonorid, mille tõttu on metalliiooni sidumine tugevam ja entroopiliselt eelistatum.<sup>4</sup> 1,10-Fenantroliini derivaatide puhul on võimalik komplekseerimisvõimet suurendada 2 ja 9 asendis *N*-heteroaromaatsete asendajatega. 2,9-Asendatud fenantroliinid moodustavad metalli kationidega eelistatult stabiilseid 2:1 komplekse, mille abil on võimalik neid orgaanilisse faasi saada vedelik-vedelik ekstraktsiooniga.

Töö käigus sünteesitakse seeria 2,9-asendatud-1,10-fenantroliine, millele tasakaalukonstandid määratakse tuumamagnetresonants- ja fluorestsensspektromeetriliste tiitrimistega. Selle tulemusena on võimalik võrrelda asendajate mõju nii katiooni seondumisvõimele kui ka selektiivsusele. Elemendispetsiifilised komplekseerijad oleksid asendamatud üksiku elemendi eraldamisel keerulistest ainete segust, milleks võivad olla nii maagid kui ka tuumaenergia jäätmel.

2,9-asendatud 1,10-fenantroliin



- (1) Lewis, F. W., Harwood, L. M., Hudson, M. J., Afsar, A., Laventine, D. M., Šťastná, K., John, J., Distler, P. Separation of the Minor Actinides Americium(III) and Curium(III) by Hydrophobic and Hydrophilic BTPPhen Ligands: Exploiting Differences in Their Rates of Extraction and Effective Separations at Equilibrium. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2018, **36 (2)**, 115–135.
- (2) Sorel, C., Magnusson, D., Glatz, J. -P., Christiansen, B., Modolo, G., Geist, A., Foreman, M. R. S., Malmbeck, R., Serrano-Purroy, D. Demonstration of a SANEX Process in Centrifugal Contactors Using the CyMe 4 -BTBP Molecule on a Genuine Fuel Solution. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2009, **27 (2)**, 97–106.
- (3) Bryantsev, V. S., Heathman, C. R., Roy, S., Jansone-Popova, S., Zalupski, P. R., Grimes, T. S., Ivanov, A. S. Influence of a Heterocyclic Nitrogen-Donor Group on the Coordination of Trivalent Actinides and Lanthanides by Aminopolycarboxylate Complexants. *Inorg. Chem.* 2018, **57 (3)**, 1373–1385.
- (4) Bencini, A., Lippolis, V. 1,10-Phenanthroline: A Versatile Building Block for the Construction of Ligands for Various Purposes. *Coord. Chem. Rev.* 2010, **254 (17–18)**, 2096–2180.

# Toatemperatuuril fosforestseeruvate orgaaniliste ainete valmistamine ja nende rakenduste uurimine

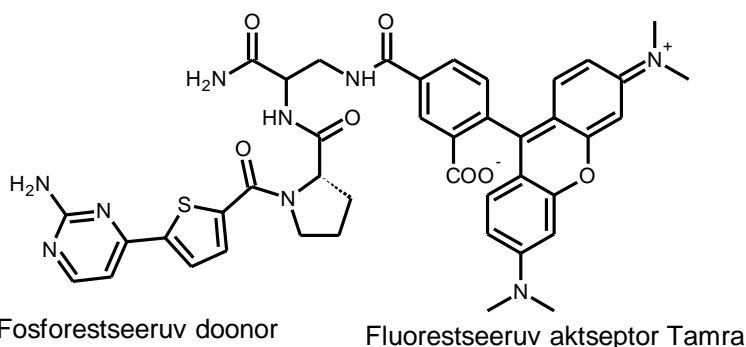
H. Sepman, J. Jögela, A. Uri, E. Enkvist

Keemia instituut, Tartu Ülikool, Ravila 14b, 50114 Tartu

Toatemperatuuril fosforestseeruvad orgaanilised ained ning neist valmistatud materjalid on pikka aega olnud võrdlemisi haruldased. Samas on neil ainetel rida kasulikke rakendusi erinevates sensorites (näiteks hapniku sensorid) ning kiirgavate komponentidena orgaanilistes valgust kiirgavates diodides (OLED). OLED tehnoloogia omab suurt tähtsust kaasaegsetes ekraanides ning omab potentsiaali ka olmevalgustite valdkonnas.

Meie uurimisgrupp on varasemalt toatemperatuuril fosforestseeruvaid orgaanilisi aineid kasutanud proteiinkinaaside ja nende inhibiitorite uurimiseks.<sup>1</sup> Sellisel juhul toimib ensüümi aktiivtsenter fosforestseeruva molekuli tripletse oleku kaitsjana kustutavate mõjude eest (soojusliikumine ja hapnik). Käesolevat kirjeldame selliste ainete fosforestsentsomadusi polümeersetes maatriksites, kus keskkond on jäigem ning seega ka tripletse oleku varjestamine kustutajate eest efektiivsem. Ained lahustati polüvinüülalkoholi (PVA) vesilahuses ning seejärel lasti veel aurustuda. Tulemuseks saadi PVA materjalid, millesse on dopeeritud uuritavad ained. PVA-s mõõdetud fosforestsentsi kavantsaagised olid 1-2 suurusjärku kõrgemad kui lahuses proteiinkinaaside kompleksis, samuti suurenesid vastavalt ka fosforestsentsi eluead. Kvantsaagised jäid esimese seeria korral 2-4% vahele,<sup>2</sup> kuid teise seeria korral ületasid juba 30% piiri, mis on metallivabade orgaaniliste aine korral väga kõrge väärtus. Fosforestsentsi eluead olid seleeni sisaldavate ühendite korral 0.8 – 5 ms ning väävluga ühendite korral 20 – 220 ms. Üle 100 ms pikkuseid fosforestsentsi eluigasid nimetakse ultra-pikkadeks ning selliste omadustega materjalid on kasutusel turvaelementide valmistamisel, sest nii aeglast ergastuse järgset kustumist on võimalik palja silmaga jälgida.

Tandem ühendite korral, kus lisaks fosforestseeruvale osale on molekulis ka fluorestseeruv aktseptor, toimub energia ülekanne fosfori tripletelt olekult aktseptorile, mis seejärel kiirgab valgust. Sarnaselt fosforestsentsile on ka triplet-singlett energia ülekanne keelatud üleminek ning toimub aeglaselt. Näitasime, et kui tripletne ergastus on kustutajate eest hästi kaitstud ning doonori ja aktseptori vaheline kaugus on väike, võib triplet-singlett energia ülekande efektiivsus ulatuda üle 99%.<sup>2</sup> Tripletsest ergastusest valguse kiirgumine on OLED tehnoloogia üks peamised väljakutseid, seega on järgnevas tegevuseks plaanitud välja töötatud ainete testimine kiirgavate komponentidena OLED-valgustites.



<sup>1</sup>Enkvist, E. *et. al.* *ACS Chem. Biol.* 2011, **6**, 1052-1062.

<sup>2</sup>Jögela, J., Uri, A., Pålsson, L.-O., Enkvist, E. *J. Mat. Chem. C.* 2019. in press.

## Fe-dopeeritud ZnO nanoosakeste toksilisuse modelleerimine

L. Sikk, K. Tamm, P. Burk

Keemia Instituut, Tartu Ülikool, Ravila 14a, 50411 Tartu

Nanoosakesi kasutatakse meditsiini valdkonnas hetkel eelkõige ravimikandjate ja biosensoritena ning nende kõrge bioaktiivsus on tihti seotud nende toksiliste kõrvaltoimetega. ZnO puhul on näidatud, et nende toksilisust saab spetsiifiliselt kasutada vähirakkude mõjutamiseks ning seda efekti saab suurendada nanoosakesi rauaga dopeerides<sup>1,2</sup>. Hetkel puuduvad piisavalt usaldusväärsed meetodid nanoosakese struktuuri põhjal toksilisuse ennustamiseks. Seetõttu oli käesoleva uurimuse eesmärgiks arendada välja paremad nanodeskriptorid, mis võimaldaksid luua selgemaid seosed osakese struktuuri ja toksilisuse vahel.

Antud töös modelleeriti Fe-dopeeritud ZnO nanoosakeste toksilisust HeLa ja KLN205 rakuliinidele kasutades uudeid nanodeskriptoreid mis on arvatud lähtudes terve nanoosakese struktuurist<sup>3</sup>. Nanoosakeste struktuur optimeeriti ning deskriptorid arutati kasutades polariseeritava hapniku aatomiga Lennard-Jones potentsiaali ning elektrostaatiliste interaktsioonide arvutamiseks kasutati Wolphi summeerimist. Deskriptorid leiti lähtudes nanoosakese aatomite interaktsioonienergiatest, koordinatsiooniarvudest, polarisatsiooni määrast ning jõuvektoritest. Arvutused teosati LAMMPS tarkvaraga ZnO nanoosakestele diameetriga 8nm – 40nm ning raua massiprotsendilise sisaldusega 0% - 10%.

Arvutuste tulemusena saadud deskriptorid suudavad hästi kirjeldada nanoosakese pinnal olevate aatomite omaduste sõltuvust nii osakese suurusest kui ka dopeerimise määrast. Samuti on deskriptorid väga hästi korrelatsioonis eksperimentaalselt mõõdetud osakeste toksilisusega. Näiteks on deskriptor „osakese võreenergia pindalaühiku kohta” väga heas statistilises sõltuvuses eksperimentaalselt mõõdetud mitokondriaalsete reaktiivsete hapnikuühendite hulgaga (HeLa:  $R^2=0.974$ ,  $R^2_{CV}=0.948$ , KLN205:  $R^2=0.963$ ,  $R^2_{CV}=0.919$ ). Töös saadud tulemused on kooskõlas varasemate eksperimentidega, kus üheks ZnO toksilisuse mehhanismiks on nanoosakese lahustumine ning  $Zn^{2+}$  ionide teke.

<sup>1</sup> Setyawati, M. I., Tay, C. Y., Leong, D. T., *Biomaterials*, 2013, **34**, 10133-10142.

<sup>2</sup> Manshian, B. B., Pokhrel, S., Himmelreich, U., Tamm, K., Sikk, L., Fernandez, A., Rallo, R., Tamm, T., Madler, L., Soenen, S. J., *Adv. Healthcare Mater.*, 2017, **6**, 1601379.

<sup>3</sup> Burk, J., Sikk, L., Burk, P., Manshian, B. P., Soenen, S. J., Scott-Fordsmand, J. J., Tamm, T., Tamm, K. *Nanoscale* 2018, **10**, 21985-21993.

## Gaaside adsorptsiooniisotermide arvutamine *ab initio*. Adsorbaat-adsorbaat interaktsioonide tähtsus.

Kaido Sillar

Keemia Instituut, Tartu Ülikool, Ravila 14a, 50411 Tartu

Metall-orgaanilised võrestruktuurid (Metal-Organic Frameworks, MOF-id) on uus klass poorseid materjale, millele nähakse laialdast kasutust gaaside (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) salvestamiseks ja eraldamiseks. Eriti aktuaalne uurimisvaldkond on süsinikdioksiidi sisaldavate gaasisegude eraldamine ehk põlemisgaaside (CO<sub>2</sub> ja N<sub>2</sub>) lahutamine ning maa- ja biogaasi väärimine selle puhastamisel süsinikdioksiidist. MOF-ide eelisteks klassikaliste adsorbentide ees on nende tunduvalt suurem eripind (kuni 6000 m<sup>2</sup>/g) ja võimalus kontrollitult muuta pinna koostist leidmaks gaasimolekulide pinnaga seondumise optimaalne tugevus. Paremate adsorbentide väljatöötamiseks on vaja ennustada pinnaga seondunud gaasi hulka väga erinevatel temperatuuridel ja rõhkude vahemikus, st. arvutada gaasi adsorptsiooniisotermid lähtudes ainult adsorbendi struktuurist.

Üldlevinud on isotermide arvutamine Monte Carlo simulatsioonidega, mis põhinevad empiirilistel jõuväljadel. Sellest tulenevalt on aga meetodi ennustusvõime suuresti sõltuv parametriserimiseks kasutatud süsteemist. Meie arendatud adsorptsiooniisotermide arvutamise meetod<sup>1-5</sup> põhineb lokaliseeritud adsorptsiooni käsitlusel. Kõigepealt arvutatakse gaasimolekuli interaktsioonienergiad materjali kristallvõre erinevate osadega kombineerides perioodilisi tihedusfunktsionaalide teooria ja lainefunktsioonil põhinevaid elektronide korrelatsiooni arvestavaid MP2 ja CCSD(T) meetodeid. Statistilist termodünaamikat kasutades leitakse adsorptsiooni Gibbsi vabaenergiad ja maksimaalsel pinna täitumisel arvutatakse adsorbeerunud molekulide vahel mõjuvad jõud. Need andmed sisestatakse Monte Carlo simulatsiooni programmi, mis arvutab nii puhaste gaaside kui ka gaasisegude adsorptsiooniisotermid sãmplides erinevaid pinnatäitumise konfiguratsioone.<sup>5</sup> Adsorbaat-adsorbaat interaktsioonide mõju adsorbeerund faasi koostisele näidatakse CO<sub>2</sub> ja CH<sub>4</sub> seondumisega metall-orgaanilised võrestruktuuri CPO-27-Mg (Mg-MOF-74) poorides.

Arvutatud ja mõõdetud adsorptsiooniisotermid on heas kooskõlas, kui arvutustes võetakse arvesse eksperimentides kasutatud materjalide defektide osakaal. Monomolekularses kihis mõjuvad adsorbaat-adsorbaat interaktsioonid suurendavad adsorptsioonienergiat 15% ulatuses tänu millele suureneb maksimaalne pindliig 20%. Laialt levinud praktika on hinnata gaasisegude adsorptsiooni mõõtes üksikute komponentide isotermid ning siis rakendada ideaalset adsorbeerunud lahuse teooriat (Ideal Adsorbed Solution Theory, IAST). Nii aga eeldatakse, et erinevate gaaside segunemisenergia on olematu. Meie kasutatav arvutusmeetod näitab, et nende interaktsioonide eiramine võib põhjustada suurt ebatäpsust ja tegelik materjali gaaside eraldusvõime võib olla palju parem kui IAST poolt ennustatu.

<sup>1</sup> Sillar, K., Hofmann, A., Sauer, J., *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 4143.

<sup>2</sup> Sillar, K., Sauer, J., *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 18354.

<sup>3</sup> Kundu, A., Piccini, G., Sillar, K., Sauer, J., *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 14047.

<sup>4</sup> Sillar, K., Kundu, A., Sauer, J. *J. Phys. Chem. C* 2017, **121**, 12789.

<sup>5</sup> Kundu, A., Sillar, K., Sauer, J., *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, **8**, 2713.

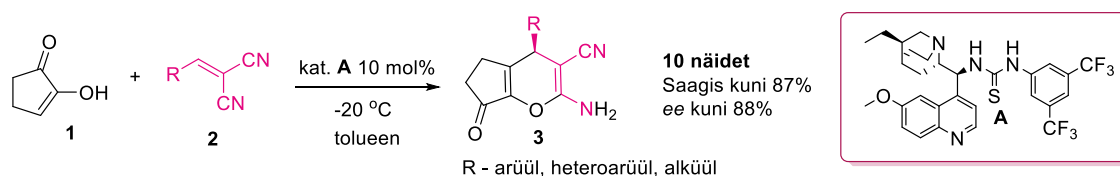
# Tsüklopentaan-1,2-diooni asümmeetriline organokatalüütiline Michaeli liitumise/tsükliseerimise kaskaadreaktsioon alkülideenmalononitriilidele

E. Silm, T. Kanger

Keemia ja biotehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool,  
Akadeemia tee 15, 12618 Tallinn

Kaskaadreaktsioonid on olnud huvipakkuv teema paljudele teadlastele viimaste aastate jooksul.<sup>1</sup> Need reaktsioonid on aatomefektiivsed ja puudub vajadus vaheühendite puhastamisele. Tsüklopentaan-1,2-diooniga **1** on kaskaadreaktsiooni läbi viidud nii  $\beta,\gamma$ -küllastumata- $\alpha$ -ketoestrite<sup>2</sup> kui ka  $\alpha,\beta$ -küllastumata aldehüüdidega.<sup>3</sup>

Antud töös uuriti tsüklopentaan-1,2-diooni **1** asümmeetrilist organokatalüütilist Michaeli liitumise/tsükliseerimise kaskaadreaktsiooni asendatud malononitriilidele **2** kasutades vesiniksideme katalüüsi (Skeem 1).



Skeem 4 Michaeli liitumise/tsükliseerimise reaktsioon

Asendatud 4H-püraanid **3** saadi kuni 87% saagisega ning enantioselectiivsusega kuni 88%.

<sup>1</sup> Ciulla, M. G.; Zimmermann, S.; Kumar, K. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 413-431.

<sup>2</sup> Preegel, G., Ilmarinen, K., Järving, I., Kanger, T., Pehk, T., Lopp, M. *Synthesis*, **2015**, *47*, 3805.

<sup>3</sup> Preegel, G., Silm, E., Kabel, S., Järving, I., Rissanen, K., Lopp, M. *Synthesis*, **2017**, *49*, 3118.



# Valgusega aktiveeritav cAMP-sõltuva proteiinkinaasi inhibiitor

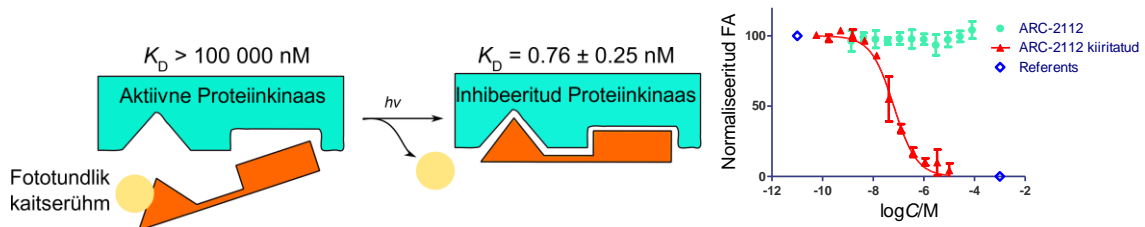
T. Sõrmus, K. Viht

Keemia instituut, Tartu Ülikool, Ravila 14a, Tartu

Proteiinkinaasid (PK) on ensüümid, mis katalüüsivad valkude fosforüülimist ning mõjutavad seeläbi pea kõiki raku funktsioone. cAMP-sõltuv proteiinkinaas (PKA) on basofiilne heterotetrameerne PK, mis aktiveerub nelja tsükliise adenosiin-5'-monofosfaadi (cAMP) seondumisel dissotseerudes reguleerivaks dimeeriks (PKAr) ja kaheks katalüütiliseks alaühikuks (PKAc). Liigset või pikaajalist PK aktiivsust seostatakse paljude haigustega nagu näiteks vähk ja Alzheimeri tõbi [1]. Tänu kristallstruktuuridest saadud uutele teadmistele ja PK interaktsioonide mõistmisele on tänaseks meditsiiniliseks kasutuseks heaks kiidetud juba 48 proteiinkinaasi inhibiitorit (PKI) [2]. Lisaks farmakoloogilistele perspektiividele on PKI-d väärtuslikud keemilised sondid PK-seotud uurimustöös. Kuigi enamus PKI-sid on ATP-konkurentsed, siis võivad PKI-d olla ka bisubstraatsed ning seonduda üheaegselt nii PK ATP-taskusse kui ka valgu seondumispirkonda. Tartu Ülikoolis on välja töötatud bisubstraatsed proteiinkinaasi inhibiitorid (ARC-inhibiitorid), mis paistavad silma erakordselt kõrge seondumisvõime ja selektiivsuse poolest [3, 4].

Nii meditsiinis kui ka laboris tuleks kasuks võimalus kontrollida ainete bioaktiivsust süsteemiväliselt nii ruumilistes kui ka ajalistes mõõtmes. Bioaktiivsete ühendite manipuleerimiseks kasutatakse fototundlikke kaitserühmi, mis kaotavad ainele seotuna selle bioaktiivsuse, kuid võimaldavad bioaktiivsuse hiljem UV-Vis piirkonnas kiiritamisel pöördumatult taastada.

Antud töös lisati erakordselt võimekale bisubstraatsese PKI-ile fototundlik kaitserühm. Fototundliku kaitserühma molekulil viimisel kadus inhibiitori aktiivsus PKAc suhtes pea täielikult. Pärast kiiritamist vabanes bioloogiliselt aktiivne ühend, mis tõi endaga kaasa enam kui viie suurusjärgulise (>100 000 kordse) seondumisvõime kasvu PKAc suhtes (Joonis 1).



Joonis 1. Fototundliku kaitserühmaga kaitstud ARC-inhibiitori ARC-2112 seondumine cAMP-sõltuva proteiinkinaasi katalüütilise alaühikuga (PKAc) enne ja pärast kiiritamist (põhimõtteskeem vasakul, mõõtmistulemused paremal). Mõõtmised põhinevad fluorestsentsanisotroopia (FA) meetoditel.

## Viited

1. Schwartz, P. A.; Murray, B. W. *Bioorg. Chem.* 2011. **39**, 192–210.
2. Roskoski, R. Jr. FDA-approved protein kinase inhibitors: <http://www.brimr.org/PKI/PKIs.htm>
3. Schneider *et al.* *Org. Lett.* 2005. **7**, 1695-1698.
4. Ivan *et al.* *Bioconj. Chem.* 2016. **27**, 1900-1910.

## Raua ja lämmastikuga dopeeritud karbiidset päritolu süsinikmaterjalide ja süsiniknanotorude komposiitidel põhinevad katalüsaatorid anioonvahetusmembraaniga kütuseelementidele

S. Ratso<sup>a</sup>, M. Käärik<sup>b</sup>, M. Kook<sup>b</sup>, P. Paiste<sup>c</sup>, V. Kisand<sup>b</sup>, S. Vlassov<sup>b</sup>, J. Leis<sup>a</sup>,  
**K. Tammeveski<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Keemia Instituut, Tartu Ülikool, Ravila 14a, 50411 Tartu

<sup>b</sup>Füüsika Instituut, Tartu Ülikool, W. Ostwaldi 1, 50411 Tartu

<sup>c</sup>Ökoloogia ja Maateaduste Instituut, Tartu Ülikool, Ravila 14a, 50411 Tartu

Dopeeritud süsiniknanomaterjalidel põhinevad mitte-väärismetallkatalüsaatorid on üheks võimalikuks alternatiiviks väärismetallkatalüsaatoritele mitmete elektrokatalüütiliste reaktsioonide puhul. Enim on neid siiani kasutatud madalatemperatuursete kütuselementide katoodidel hapniku redutseerumise katalüüsiks.<sup>1</sup> Olgugi et täpsete reaktsioonimehhanismide ja aktiivtsentrite üle arutelu veel käib, on katalüsaatorite struktuuri ja morfoloogia optimeerimise kaudu viimasel ajal välja töötatud väga aktiivseid materjale. Eelnevalt oleme uurinud hapniku elektroredutseerumist lämmastiku ja siirdemetallidega dopeeritud karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel (CDC, karbiidist metalliaatomite eemaldamise teel valmistatud suure eripinnaga poorne süsinikmaterjal).<sup>2,3</sup> Selles töös on dopeerimiseks kasutatud CDC materjali, 1,10-fenantroliini ning raud(II)atsetaadi kuulveskis jahvatatud segu pürolüüsi. Pärast esimest pürolüüsi lisati saadud materjalile mesoporsuse tekitamiseks süsiniknanotorusid (MWCNT), ditsüaandiamiidi ja veel raud(II)atsetaati, mis uuesti pürolüüsi. Töös uuritakse kolme erineva CDC ja MWCNT suhtega materjali elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel aluselises keskkonnas pöörleva ketaselektroodi meetodil ja anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendis ning seostatakse see katalüsaatormaterjalide morfoloogia, poorsuse ning elementsisaldusega. Süsiniknanotorude abil tekitatud mesoporsuse tõttu suurenes materjali aktiivsus kütuseelemendis ning kõrgeim võimsustihedus 50 °C juures oli 160 mW cm<sup>-2</sup>, mis on suurem kui kommertsiaalsel plaatinakatalüsaatoril.<sup>4</sup>

1. A. Sarapuu, E. Kibena-Põldsepp, M. Borghei, K. Tammeveski, *J. Mater. Chem. A* 2018, **6**, 776–804.
2. S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärik, M. Kook, R. Saar, P. Kanninen, T. Kallio, J. Leis, K. Tammeveski, *Appl. Catal. B Environ.* 2017, **219**, 276–286.
3. S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärik, M. Kook, L. Puust, R. Saar, J. Leis, K. Tammeveski, *J. Power Sources* 2018, **375**, 233–243.
4. S. Ratso, M. Käärik, M. Kook, P. Paiste, V. Kisand, S. Vlassov, J. Leis, K. Tammeveski, *ChemElectroChem* 2018, **5**, 1827–1836.

## Tseftriaksooni fotokeemiline oksüdatsioon magnetiidiga aktiveeritud persulfaadiga

P. Tikker, B. Kaur, E. Kattel, M. Trapido, N. Dulova

*Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Ehitajate Tee 5, 19086 Tallinn*

Mikroosasteainete levik vesikeskkonnas on kasvav ülemaailmne keskkonnaprobleem. Antud ühendid võivad isegi väikestes kontsentratsioonides (ng/l kuni µg/l) põhjustada vee-elustikule tõsiseid tagajärgi, näiteks ravimitundlikkust, endokriinsüsteemi häiringuid, lühi- ning pikaajalist toksilisust ning antibiootikumiresistentsust mikroorganismidele.<sup>1</sup> Üheks taoliseks mikroosasteaineks on kolmanda generatsiooni tsefalosporiinide klassi kuuluv tseftriaksoon (CTA), mida kasutatakse erinevate bakteriaalsete infektsioonide ravimiseks.<sup>2</sup> Sinna alla käivad näiteks meningiidi, endokardiidi, kopsupõletiku, gonorröa, kõrvapõletiku ning kuseteede põletike ravi.<sup>3</sup> Kuna tseftriaksoon kuulub beetalaktaamide hulka, mis on maailmas üks enim kasutatud antibiootikumide klasse, on võimalike resistentsuste edasise arenemise vältimiseks käimas tehnoloogiate uuringud eesmärgiga antud ühendeid veest eemaldada.

Käesoleva töö eesmärgiks oli teostada tseftriaksooni fotokeemilise lagundamise katsed nii ülipuhtas vees kui ka põhjavees UVA ja UVC fotolüüsi ning UVA- ja UVC-indutseeritud persulfaadil (PS) põhinevate protsesside (UVA/PS, UVC/PS, UVA/PS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, UVC/PS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) toimel.

Tulemustest selgus, et kõige efektiivsemaks CTA lagundamise meetodiks osutus nii ülipuhtas vees kui ka põhjavees UVC/PS töötlus. Seejuures oli CTA lagundamine UVC-põhistes süsteemides efektiivsem kui UVA tehnoloogiate puhul. Samuti leiti, et uuritud süsteemides sõltusid heterogeense aktivaatori, magnetiidi (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), aktiveerimise omadused lahuse pH-st. Näiteks pH reguleerimisel väärtuseni 3 toimus magnetiidi pinnalt tõhusam raua leostamine, mis tagas kõrgendatud PS kasutamise. Seetõttu oli UV/PS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> süsteemides ka kõrgem CTA lagundamine ning mineraliseerumise efektiivsus. Samuti leiti, et UVA-põhistes süsteemides toimus kõrgendatud efektiivsusega antibiootikumi lagundamine põhjavees, aga UVC-põhine töötlus oli enamjaolt efektiivsem uuritava aine lagundamisel ülipuhtas vees. Tööst leitud tulemustest selgub, et hoolikalt reguleeritud parameetritega UV/PS oksüdatsioon võib olla paljutõotav tehnoloogia töötlemaks CTA poolt saastatud vesikeskkondi.

<sup>1</sup> Wanda, E. M. M., Nyoni, H. Mamba, B. B., Msagati, T. A. M *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2017, **14**, 1-28

<sup>2</sup> Homem, V., Santos, L.J. *Environ. Manage.* 2011, **92**, 2304-2347

<sup>3</sup> Kumar, S., Bhanjana, G., Kumar, A., Taneja, K., Dilbaghi, N., Kim, K *Chem. Phys. Lipids* 2016, **200**, 126-132

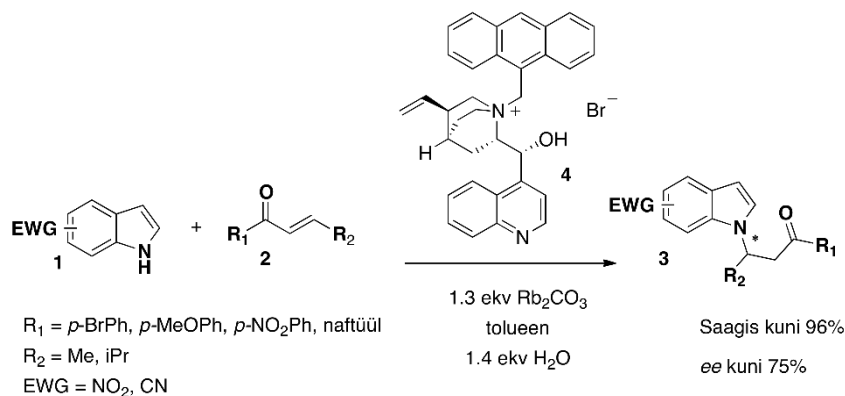
## Indooli derivaatide enantioselektiivne *N*-alküleerimine

D. Trubitsõn, M. Kudrjashova, T. Kanger

Keemia ja biotehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Akadeemia tee 15, 12618 Tallinn

Indooli fragmenti on leitud paljudes bioloogiliselt aktiivsetes looduslikes ühendites ning see omab tähtsat rolli ravimite sünteesis.<sup>1</sup> Indooli lämmastikuaatomi enantioselektiivne alküleerimine<sup>2,3,4,5</sup> on tema madala happelisuse tõttu raskendatud, seega on teema aktuaalne<sup>6</sup>.

Käesoleva töö raames uuriti indooli asümmeetrilist *N*-alküleerimist, kus nukleofiilidena kasutati indooli derivaate **1** ning Michaeli aktseptoritena  $\alpha,\beta$ -küllastumata ketoone **2** (Joonis 1). Indooli *N*-H prootoni happelisuse suurendamiseks, viiakse indooli aromaatsesse tuuma sisse elektronaktseptorne rühm nagu nitro- või tsüaanorühm. Reaktsioon kulgeb mõõduka enantioselektiivsuse ja kõrge saagisega faasiülekanne katalüsaatori **4** juuresolekul.



Joonis 1. Enantioselektiivne *asa*-Michaeli reaktsioon.

<sup>1</sup> Singh, T. P.; Singh, O. M. *Mini-Rev. Med. Chem.*, **2018**, *18*, 9-25.

<sup>2</sup> Bandini, M.; Eichholzer, A.; Tragni, M.; Achille, U.-R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3238-3241.

<sup>3</sup> Trost, B. M.; Gnanamani, E.; Hung, C.-I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 10451-10456.

<sup>4</sup> Cai, Y.; Gu, Q.; You, S.-L. *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, *16*, 6146-6154.

<sup>5</sup> Ye, Y.; Kim, S.-T.; Jeong, J.; Baik, M.-H.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 3901-3909.

<sup>6</sup> Dalpozzo, R. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 742-778.

## Värvilistes *Solanum tuberosum* L. mugulates sisalduvate üldfenoolide, suhkrute ja mineraalelementide analüüs

K. Kotkas<sup>a</sup>, V. Rosenberg<sup>a</sup>, M. Kulp<sup>b</sup>, M. Vaher<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Eesti Taimakasvatuse Instituut, J. Aamisepa 1, Jõgeva, 48309 Jõgeva maakond

<sup>b</sup>Keemia ja biotehnoloogia instituut, Tallinna Tehnikaülikool, Akadeemia tee 15, 12618 Tallinn

Kartul (*Solanum tuberosum* L.) on nisu ja riisi järel kolmas põllukultuur, mida kasutatakse regulaarselt toiduna kogu maailmas suhteliselt suurtes kogustes. Kartulimugulate toiteväärtuse määravad nii valgud, tärklis, rasvad, mineraalained, kui ka bioaktiivsed ained – polüfenoolid ja fenoolsed happed, mis toimivad antioksüdantidena. On leitud, et lilla ja punase viljalihaga kartulimugulate polüfenoolide tase ja antioksüdatiivne aktiivsus, mis on tingitud antotsüaniinide sisaldusest, on kõrgem võrreldes traditsiooniliste kultuuridega<sup>1</sup>.

Teatud kartulisortide mugulatele on iseloomulik kõrge tärklise sisaldus, kuid looduslikult esinevate suhkrute - sahharoosi, glükoosi ja fruktoosi - sisaldus jääb 1% piiresse kuivaine kohta. Uuringu eesmärgiks oli hinnata kartulimugulates üldfenoolide, mineraalelementide ja suhkrute sisaldust sõltuvalt nende sisu värvusest ja taimmaterjali loomise võtetest ning valida selle alusel säilikud, mis vastaksid tarbija (diabeetikud, lapsed, tervisliku toidu hindajad, jne) soovidele.

Uuringus kasutati sordi Blue Congo seemikuid, merikloone ja ristandeid sortide Desiree ja Granolaga. Üldfenoolide sisaldus määrati Folin-Ciocalteu meetodil väljendatuna gallushappe ekvivalentides (GAE) g/kg kuivaine kohta, suhkrute sisaldus kapillaarelektroforeesiga ja mineraalelementid AAS-ga leek- ja elektrotermilisel meetodil.

Blue Congo seemikud nagu ka ristandid Desireega (Joon. 1 esimene ja teine mugul) paistsid silma kõrge fenoolsete ühendite sisalduste poolest. Ristandite puhul Granolaga varieerus üldfenoolide sisaldus aga laiadest piirides (1,56 - 3,04 g/kg GAE), nagu ka mugula värvus (joonisel kolmas ja neljas). Madalaim fenoolsete ühendite sisaldus tuvastati merikloonide puhul 1,41 – 1,80 g/kg GAE (joonisel viimane).



Joonis 1. Uuringus kasutatud taimmaterjal.

Sahharoosi, glükoosi ja fruktoosi sisaldused jäid vastavalt vahemikku 5,8–14,2; 7,1-20,4 ja 1,78-6,5 g/kg kuiva kartuli kohta.

Kartulimugultes määrati Cu, Zn, Mn, Fe, Ca ja K sisaldused, Se sisaldus jäi alla määramispiiri ( $\leq 20 \mu\text{g}/\text{kg}$ ).

<sup>1</sup>Kita, A., Bakowska-Barczak, A., Lisinska, G., Hamouz, K., Kulakowska, K., *LWT-Food Sci. Techn.* 2015, **62**, 525-531.

# MD simulatsioonid paljastavad vesi-orgaaniliste solventsegude iseärasused molekulaarsel tasandil

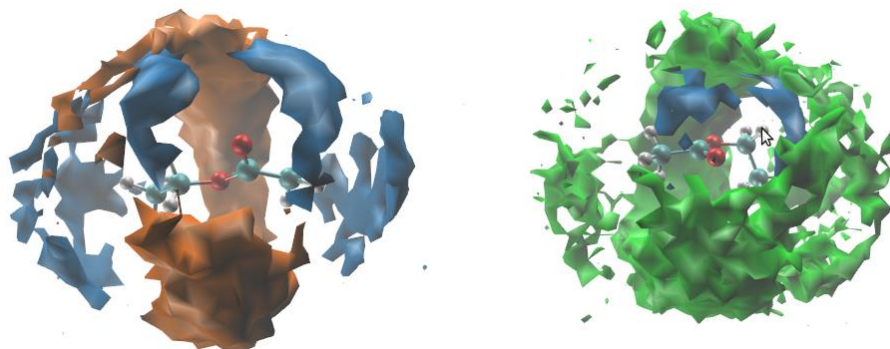
H. Vider, S. Salmar

Keemia instituut, Tartu Ülikool, Ravila 14A, 50411 Tartu

Intermolekulaarsed vastastoimed vee ja orgaaniliste molekulide vahel tingivad mikroheterogeensuse tekke vesi-orgaanilistes lahustites, mis määravad nende erilised omadused.<sup>1</sup> Lisaks arvukatele väljakujunenud rakendustele kromatograafias, elektrokeemias, orgaanilises sünteesis ja solventekstraktsioonil on viimastel aastatel tähelepanu keskmesse tõusnud vesi-orgaaniliste solventsegude mikrostruktuuride uurimine molekulaarsel tasandil, kuna hüppeliselt on kasvanud nende kasutamine biomassi fraktsioneerimisel ning biokütuste saamisel.<sup>2,3</sup>

Meie uurimisgrupis on kasutatud kaasaegset molekulaardünaamiliste (MD) simulatsioonide meetodit uurimaks molekulaarsel tasandil solventstruktuuri ja solutide solvatatsiooni erinevates vesi-orgaanilistes kaassolvent segudes. Hiljuti rakendasime MD simulatsioone heitmaks valgust mudelsubstraatide naftaleeni ja etüülatsetaadi solvatatsioonile vesi-orgaanilistes segudes.<sup>4</sup> Tulemused tõid esile substraatide eelissolvatatsiooni kaassolventide poolt (**Joonis 1**). Lisaks sellele oleme näidanud, et vesi-orgaaniliste solventide mõju substraatide lahustuvusele ja reaktsioonivõimele on otseselt seotud substraatide solvaatkatte struktuuriga, mis aga on erinev kogu lahuse omast.

Ettekandes esitletakse viimaseid uurimistöo tulemusi ja arutletakse MD simulatsiooni meetodi võimalike rakenduste teemal.



**Joonis 1.** Ruumilised jaotusfunktsioonid etüülatsetaadi suhtes vesi-etanool (vasakul) ja vesi-2,2,2-trifluoroetanool (paremal) süsteemides.

**Tänuavaldus:** Käesolev uurimistöo on finantseeritud Eesti Haridus- ja Teadusministeeriumi (IUT20-15) ja Euroopa Regionaalarengu Fondi Tartu Ülikooli ASTRA projekt PER ASPERA Funktsionaalsete materjalide ja tehnoloogiate doktorikooli poolt.

- 1 Aguilera-Segura, S. M., Di Renzo, F., Mineva, T. *J Mol Model.* 2018, **50**, 292
- 2 Goldmann, W. M., Ahola, J., Mikola, M., Tanskanen, J. *Sep. and Pur. Tech.* **209**, 826-832
- 3 Løhre, G., Laugerud, G.-A., Huijgen, A., W. J. J., Barth, T. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018, **6**, 3102–3112
- 4 Salmar, S., Vaalma, M., Vider, H., Tenno, T., Kuznetsov, A., Järv, J., Tuulmets, A. *J. Phys. Org. Chem.* 2016, **29**, 118-126

## Vesiniksidemete tugevus: *ab initio* täpsus, jõuväljade kiirus

M. Öeren<sup>a</sup>, G. Csányi<sup>b</sup>, D. J. Ponting<sup>c</sup>, P. Hunt<sup>a</sup>, M. Segall<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Optibrium Limited, Cambridge, United Kingdom

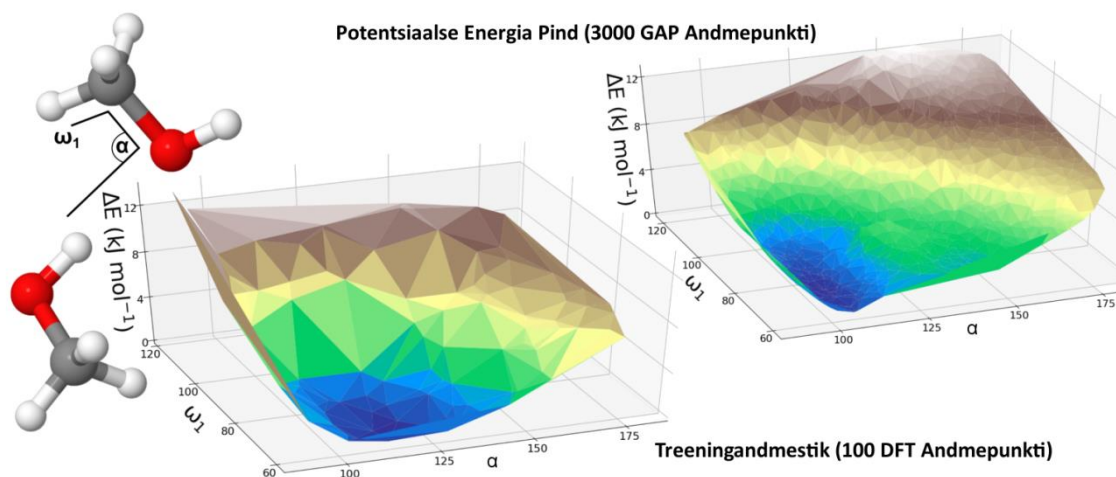
<sup>b</sup> University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom

<sup>c</sup> Lhasa Limited, Leeds, United Kingdom

Mittekovalentsed, elektrostaatilisid sidemed mängivad tähtsat rolli paljudes keemia valdkondades ning nende olemasolu ning tugevuse hindamine on oluline näiteks ravimi- ja materjalitööstuses. Mittekovalentse olemuse tõttu on taolisi nõrku vastastikmõjusid (e.g. vesiniksidemed) keeruline uurida ning täpsete tulemuste saamiseks tuleb tihti kasutada arvutusmahukaid *ab initio* meetodeid. Selline lähenemine ei ole aga sobilik andmestikude uurimiseks, kus on sadu tuhandeid või miljoneid andmepunkte (struktuure).

Käesolevas töös esitleme meetodit, mis arvutab vesiniksidemete tugevust kasutades masinõppel põhinevaid jõuvälju (potentsiaale) – Gaussian Approximation Potentials (GAPs)<sup>1</sup>. Treeningandmestikud masinõppeks sisaldasid eelnevalt läbi viidud Tihedusfunktsionaalse Teooria (DFT) arvutusi. Presentatsioon hõlmab endas ülevaadet, kuidas koostada treeningandmestikku, kuidas treenida uusi GAP potentsiaale ning kuidas hinnata vesiniksidemete tugevust kasutades äsja treenitud jõuvälju. Kirjeldatud meetodite ning töövoos abil saame me hinnata vesiniksidemete tugevust DFT täpsusega, kuid märgatavalt lühema arvutusajaga. Esitatud tulemused valideerime täiendavate DFT arvutustega.

GAP potentsiaalide kasutusala ei piirdu vaid nõrkade interaktsioonide modelleerimisega ning neid saab kasutada probleemide uurimiseks, mis sisaldavad endas keeruliste potentsiaalsete energia pindade analüüsi. Meile teadaolevalt on seda meetodit laialdaselt kasutatud just molekulaardünaamika simulatsioonides, kus uuritakse tahkeid kehasid.



**Joonis 5.** Potentsiaalse energia pind, mis on visualiseeritud kasutades GAP potentsiaali (paremal). Potentsiaali treeningandmestik koosnes 100 DFT andmepunkti.

<sup>1</sup> Bartók, A. P., Payne, M.C., Kondor, R., Csányi, G *Phys. Rev. Lett.* 2010, **104**, 136403.





ISBN 978-9949-01-071-4

