



XVII EESTI KEEMIAPÄEVAD
17th ESTONIAN CHEMISTRY DAYS

Teaduskonverentsi ettekannete referaadid
Abstracts of Scientific Conference



Tartu 1996

XVII EESTI KEEMIAPÄEVAD

17th ESTONIAN CHEMISTRY DAYS

Teaduskonverentsi ettekannete referaadid Abstracts of Scientific Conference

1. M. Pärn, K. Kõrre, J. Kõrre The	15
2. K. Kõrre, K. Kõrre, K. Kõrre	17
3. K. Kõrre, K. Kõrre, K. Kõrre	18
4. K. Kõrre, K. Kõrre, K. Kõrre	20
5. K. Kõrre, K. Kõrre, K. Kõrre	21
6. K. Kõrre, K. Kõrre, K. Kõrre	22
7. M. Pärn, K. Kõrre, K. Kõrre, K. Kõrre, K. Kõrre, V. Sõmer	23
8. A. Kõrre	24
9. K. Kõrre, K. Kõrre	25
10. K. Kõrre, K. Kõrre	26
11. K. Kõrre, K. Kõrre	27
12. K. Kõrre, K. Kõrre	28
13. K. Kõrre, K. Kõrre	29
14. K. Kõrre, K. Kõrre	30
15. K. Kõrre, K. Kõrre	31
16. K. Kõrre, K. Kõrre	32

Tartu 1996

Vastutav toimetaja Uno Mäeorg
Tehniline toimetaja Tiina Tenno

Tartu Ülikooli Kirjastuse trükikoda
Tiigi 78, EE2400 Tartu
Tellimus nr. 175.

SISUKORD

1.	M. Arulepp, V. Loodmaa, T. Tenno	
	pH-tundliku klaaselektroodi karakteristikute temperatuursõltuvusest	15
	The temperature Dependence of Characteristic of pH-sensitive Glass	
	Electrodes	16
2.	S. Bereznev, V. Sõritski, A. Öpik	
	Keskkonnasensorid juhtivatel polümeeridel	17
	Environmental Sensors Based Conductive Polymers	18
3.	P. Burk, J.-L. Abboud, I. Koppel	
	Asendatud tsüklopropeenide aromaatsuse teoreetiline uurimine	19
	Aromaticity of Substituted Cyclopropanes: A theoretical Study	20
4.	P. Burk, I. Koppel	
	Dimetüülsulfoksiidi ja mõnede anioonide vaheliste komplekside	
	teoreetiline uurimus	21
	Theoretical Study of Dimethylsulfoxide-anion Clusters	22
5.	M. Danilkin, M. Kerikmäe, M. Must, E. Pedak, E. Pärnoja, V. Seeman	
	CaS-Eu luminofooride süntees ja omadused	23
	Synthesis and Properties of CaS:Eu Lumonophores	24
6.	A. Dementjev	
	N-metüülskopolamiini ja karbamüülkoliini seostumise kineetika	
	uurimine muskariinsele retseptorile sea südame membraanides	25
	Determination of the Binding Kinetics of Carbachol and N-methylscop-	
	amine to the Muscarinic Receptors in the Porcine Atrial Membranes	26
7.	M. Eek, M. Lopp	
	Optiliselt aktiivse epikloorhüdrini süntees	27
	Synthesis of Optically Active Epichlorhydrin	28
8.	E. Eriste, A. Kalda	
	Ketamiini isomeeride toime NMDA poolt esilekutsutud $^{45}\text{Ca}^{2+}$	
	haardele tserebellumi granulaarrakkude primaarkultuuris	29
	Effect of ketamine isomers on the NMDA-evoked $^{45}\text{Ca}^{2+}$ uptake	
	into primary culture of cerebellar granule cells	30
9.	I. Golovtsov, A. Öpik	
	Halogeenide kõrgtemperatuurne difusioon polüparafenüleenis	31
	High Temperature Diffusion of Halogens in Polyparaphenylene	32

10.	A. Heinsoo, G. Raidaru	
	N-Blokeeritud erythro-fenüülalanüülepoksüraanide süntees	33
	Synthesis of N-protected erythro-phenylalanyloxides	34
11.	K. Hellat, J. Slet, A. Maširin, T. Tenno	
	Aktiivmuda hapnikutarbe kineetika	35
	Kinetics of Oxygen Composition of Activated Sludge	36
12.	H. Helves, L. Piiri, K. Utsal, K. Kõrge, T. Ilomets	
	Ajaloolised lubimördid: koostis, omadused ja analüüsimeetodid	37
	Historical Lime Mortars: Composition, Properties and Analytical Methods . .	38
13.	J. Hiie, M. Altosaar, M. Krunks, E. Mellikov	
	Monotalised pooljuhtpulbrid päikeseenergeetikas	39
	Monograin Semiconductor Powder for Solar Energetics	40
14.	R. Hiob	
	Gaasifaasilise homolüüsi kiiruskonstantide prognoos kasutades kvanti- tatiivsete struktuur - aktiivsus sõltuvuste (QSAR) uurimismetoodikat	41
	Prediction of Rate Constant of the Gas Phase Homolysis Using a Quantitative Structure - activity Relationship (QSAR) Approach	42
15.	H. Hõdrejärvi	
	Kemomeetriline hinnang raskmetallide sisaldusele muldades	43
	Chemometrical Look at the Heavy Metals in Soil	44
16.	K. Ilmoja, H. Uus, P. Laumann, V. Pihl	
	Kloororgaaniliste pestitsiidide jääkide analüüs multimeetodil modifitseeritud gaasikromatograafiaga	45
	Multiresidue Method for Determination of Chlorinated Pesticides Using Modified Gas-chromatograph	46
17.	T. Ilomets, G. Raidaru, E. Möttus, M. Maser, A. Möttus	
	Bambusrohust <i>Sasa densioneensis</i> (Fr. et Sar.) isoleeritud immuun- aktiivsed polüsahhariidid	47
	Immunoactive Polysaccharides from <i>Sasa densioneensis</i> (Fr. et Sar.)	48
18.	M. Ivask, K. Ilmoja, A. Kiis, M. Vaher, V. Pihl, K. Hellat	
	Süntetiliste toiduvärvide määramine maiustustes ja alkoholita jookides . .	49
	Determination of Synthetic Food Colours in Confectionary Products and Non-alcoholic Beverages	50
19.	J. Ivask, J. Pentchuk	
	ioonide väikeste kontsentratsioonide määramine kasutades proovi suurt sisestusruumala ionkromatograafias	51
	Trace Analysis of Ions by Use of Large Injection Volumes in Ion Chromatography	52
20.	J. Ivask, R. Vaikmäe	
	Peamiste anioonide ja katioonide sisaldus Ida-Antarktikast Kuppel B-st pärit jääpuursüdames	53
	Major Anions and Cations in Ice Core from Dom B, East Antarctica	54

21.	I. Johannes, H. Tamvelius Tahkefaas-ekstraktsiooni kasutamine resortsinoolirea fenoolide kontsentreerimiseks	55
	Solid-phase Extraction of Resorcinol Series Phenols	56
22.	A. Jänes, M. Väärtnõu, K. Lust, E. Lust Püridiini adsorptsioon vismuti monokristalli singulaarsetel tahkudel	57
	Adsorption of Pyridine on the Singular Bismuth Single Crystal Plane Electrodes	58
23.	J. Järv Oksüaniooni moodustumine proteiini kinaaside A ja C katalüüsil	59
	Oxyanion Formation in Catalysis by Protein Kinases A and C	60
24.	I. Järving, K. Valmsen, Ü. Lille, M. Lopp, T. Pehk, N. Samel Polüeenhapete γ - ja δ -kasiksidemete selektiivne taandamine	61
	Selective Reduction of γ - and δ -double Bonds in Polyunsaturated Fatty Acids	62
25.	T. Jürimäe, M. Strandberg, M. Karelson Heterotsükliite oligomeeride ja polümeeride kvantkeemiline analüüs	63
	A Semiempirical Study of Heterocycle Oligomers and Polymers	64
26.	I. Kamenev, J. Klemesh, V. Mikkal, S. Preis, E. Tali, K. Valdlo, A. Viiroja PINCH-analüüs aitab hoida kokku energiat	65
	PINCH-analysis Helps to Save Energy at Alcohol Distillery	66
27.	T. Kanger, M. Lopp 12-epi-indolaktaam-V stereoselektiivne süntees	67
	A Stereoselective Synthesis of 12-epi-indolactam-V	68
28.	A. Kangro, M. Reinik, K. Ilmoja, K. Hellat Mõnede konservantide määramine toiduainetes	69
	Determination of Some Preservatives in Foodstuffs	70
29.	M. Karelson Kvantkeemiliste molekulaardeskriptorite kasutamine kvantitatiivsete struktuur-omadus sõltuvuste leidmiseks	71
	Use of Quantum-chemical Molecular Descriptors in QSAR/QSPR	72
30.	M. Kerikmäe Termoluminestsentsdedektorid (TD) ioniseeriva kiirguse registreerimiseks	73
	Thermoluminescent Detectors (TD) for Detecting of Ionizing Radiation . . .	74
31.	E. Kiirend Lüotroopne polümorfism amfiifilsetes mitmekomponendilistes mesofaasides	75
	Lyotropic Polymorphism in Amphiphilic Multikomponent Mesophases	76

32.	M. Koel, V. Palu, R. Veski	Diktüoneemakilda hüpergeneetilised muutused Maardu karjääri puistangutes	77
		Post-disposal Changes of Dictyonema Shale in Maardu Waste Rock Dumps	78
33.	M. Koel, K. Urov	Termogravimeetria võimalustest	79
		Thermogravimetry as a Method for Determining the Content of Crystalhydrate Water in Solid Flues	80
34.	R. Koljak, A. Lopp, T. Pehk, K. Varvas, I. Järving, N. Samel	Uued tsütotoksilised steroidid korallist <i>Gersemia fruticosa</i>	81
		New Cytotoxic Sterols from the Soft Coral <i>Gersemia fruticosa</i>	82
35.	A. Kreegipuu	Proteiini kinaas C võimalike substraatide prognoosimine lähtudes valkude primaarse struktuuri andmetest	83
		Protein Primary Structure Based Prediction of Potential Substrates for Protein Kinase C	84
36.	A. Krumme, A. Viikna	Polüpropüleenist hinged	85
		Polypropylene Hinges	86
37.	M. Krunks, E. Mellikov, T. Varema, O. Bijakina, L. Niinistö	Ühendpooljuhtmaterjalide õhukesed kiled keemilise pihustamise meetodil	87
		Thin Films of Compound Semiconductor Materials by Chemical Spray Pyrolysis	88
38.	R. Kuusik, L. Viisimaa, E. Aasamäe	Koagulandi saamine glaukoniidist	89
		Obtaining Coagulant from Glauconite	90
39.	P. Lauman, A. Pruks, T. Tenno	Nitraatiooni mõju fosfori bioärastamisele	91
		The Influence of Nitrate on Biological Phosphorus Removal	92
40.	J. Lehtaru, T. Ilomets	Ligniini sisaldavate paberite pleegitamine vesinikperoksiidi abil erinevate stabilisaatorite juuresolekul	93
		Bleaching of Ligneous Papers by Hydrogen Peroxide Using Different Stabilizers	94
41.	J. Leis, M. Karelson	Steeriliselt takistatud N-arüülamiidid: struktuur ja isomeeria	95
		Hindered N-arylamides: Structure and Isomerism	96
42.	I. Leito, I. Koppel, V. Pihl	Spektrofotomeetiline meetod tugevate hapete suhtelisuse määramiseks	97
		A spectrophotometric Method for Determining Relative Acidities of Strong Acids	98

43.	M. Lepiku	[3H]raklopriidi ja roti vöötkeha membraansete dopaminergiliste retseptorite vahelise seondumise modulatsioon naatriumi ioonide poolt	99
		Modulation of [3H]raclopride Binding to Dopaminergic Receptors in Rat Striatum	100
44.	Ü. Lille, A. Metsala, O. Parve, V. Tõugu, H. Vilja	"Lipolase" allub sekundaarsete alkoholid e enantioeelistuse üldisele reeglile nii vesi- kui ka superkriitilise (SK)CO ₂ keskkonnas	101
		"Lipolase" Obeys the General Enantioference Rule of Secondary Alcohols in Water and Supercritical (SC)CO ₂ Media as Well	102
45.	M. Loog	Koht-suunatud mutageneesil baseeruv meetod proteiini kinaaside substraadispetsiifilisuse uurimiseks	103
		A Site-directed Mutagenesis-based Screening Method for the Study of Substrate Specificity of Protein Kinases	104
46.	H. Luik, L. Maripuu, N. Vink, E. Lindaru	Kukersiidi termolüüsil moodustuvate asfalteenide lagunemise mõningatest seaduspärasustest	105
		Some Regularities of the Decomposition of Asphaltenes Formed on Kukersite Shale Thermolysis	106
47.	E. Lust, K. Lust, A. Jänes	Monokristalsete vismut-, antimon- ja kaadmiumelektroodide elektriline kaksikkiht	107
		Electric Double Layer on the Single Crystal Bismuth, Antimony and Cadmium	108
48.	I. Martin, O. Parve, L. Vares	Asümmeetriliste alküleerimisreaktsioonide mehhanismi uurimine pool-empiriiliste kvantkeemiliste arvutustega	109
		Mechanistic Studies of Asymmetric Alkylation Reactions by semi-empirical Quantum Chemical Calculations	110
49.	A. Maširin, K. Orupõld, T. Tenno	Tööstusliku reovee mõju aktiivmuda hapnikutarbele	111
		Influence of the Industrial Wastewater to the Oxygen Consumption of Activated Sludge	112
50.	A. Metsala	Mikrokanooniline kiiruskonstant võnkeenergia piiratud ümberjaotumise korral Slater'i monomolekulaarsete reaktsioonide teooria põhjal	113
		Microcanonical Rate Constant in Restricted Intramolecular Vibrational Energy Redistribution on the Basis of Slater's Theory of Unimolecular Reactions	114
51.	V. Mikkal	Keemiatehnika arenguprobleeme	115
		Chemical Engineering. Some Problems of Development	116

52.	U. Muinasmaa, P. Burk, J. Pentchuk	
	Kahevalentsete metalli-ioonide ja karboksüülhapete anioonide vahelised kompleksid: kvantkeemilised arvutused	117
	Complexes Between Divalent Metals and Carboxylic Acids: Semiempirical and AB INITIO Study	118
53.	E. Muks	
	Happedkatalüütilised C-C sideme moodustumise reaktsioonid.	
	Alküleerivad agendid	119
	Acid Catalyzed C-C Bond Formation Reactions. Alkylating Agents	120
54.	E. Möttus, S. Kuusik, V. Nõmm, I. Liblikas	
	Feromoonainetega kummist minidisperserid	121
	Rubber Minisepta as Pheromone Formulations	122
55.	U. Mäeorg, K. Kallas, S. Viirlaid, T. Pehk	
	Mõnede mittekonjugeeritud enüünide ja ühe diüünooli käitumine superaluselises süsteemis MNH(CH ₂) ₂ NH ₂ /H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	123
	Behavior of Some Nonconjugated Enynols and One Diynol in Superbasic System MNH(CH ₂) ₂ NH ₂ /H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	124
56.	U. Mäeorg, L. Talu, K. Kallas	
	(Z, E)-2-okteen-4-üün-1-ooli isomerisatsioon ja järgnev alküleerimine kui "ühepoti" süntees superaluselises keskkonnas	125
	Isomerization and Following Alkylation of (Z,E)-2-octen-4-yn-1-ol as One Pot Procedure in Superbasic Media	126
57.	L. Mölder	
	Adsorptsiooni termodünaamika kui tahkete materjalide omaduste peegeldus	127
	Thermodynamics of Adsorption - an Expression of Properties of Solid Materials	128
58.	P. Nigu, E. Mölder, T. Tenno	
	Pindaktiivsete aine mõju gaas-vedelik piirpinna hapniku läbilaskvusele	129
	The Gas-liquid Surface Oxygen Permeabilities and the Influence of the Surfactants	130
59.	A. Orav, T. Kailas	
	Kapillaargaasikromatograafia koos mikroekstarktsiooni tehnikaga - lihtne ja efektiivne meetod taimsete eeterlike õlide uurimisel	131
	Capillary Gas Chromatography Combined with Microextraction Technique - Simple and Effective Method for Plant Essential Oils Analysis	132
60.	K. Orupõld, I. Tavits, T. Tenno	
	Bioloogilise hapnikutarbe määramine mikroobsensoriga	133
	Estimation of Biological Oxygen Demand with Microbial Sensor	134
61.	L. Paama, P. Perämäki, T. Ilomets	
	Kaltsiumi maatriksi mõju argoonplasmas. Kaltsiitsete materjalide ICP-AES analüüs	135

	Matrix Effects Due to Calcium in Argon Plasma. Analysis of Calcitic Materials by ICP-AES	136
62.	A. Paju, V. Allikmaa, T. Pehk, M. Lopp Tsüklopenteendiolide allüülne ümbergrupeering Allylic Rearrangement of Cyclopentenediols	137 138
63.	A. Paju, T. Kanger, T. Pehk, M. Lopp Tsüklobutanoonide asümmeetriline Baeyer-Villigeri oksüdatsioon Asymmetric Baeyer-Villiger Oxidation of Cyclobutanones	139 140
64.	V. Palu, E. Bondar, M. Bitjukov, V. Kattai Saaremaa siluri rifilubjakivide organokeemiline uurimine Organic Geochemical Study of Silurian Reef Limestones from the Saaremaa Island	141 142
65.	P. Parvinen Kloororgaaniliste solventide määramine mullas ja vees AICI molekuli- absorptsiooni järgi Measurement of Chlorine Containing Organic Solvents in Soil and Water	143 144
66.	T. Pehk Universaalne 13C NMR spektroskoopiaal baseeruv meetod orgaaniliste hapete dissotsiatsioonikonstantide võrdlevaks määramiseks An Universal 13C NMR Method for the Comparative Analysis of Acid-base Equilibria	145 146
67.	A. Perkson, O. Träss Kivisöe rikastamine ja temast väävli eemaldamine Coal Benefication and Sulfur Removal	147 148
68.	L. Piiri, K. Utsal, H. Helves, K. Kõrge, T. Ilomets Tartu Jaani kiriku terrakotamaterjalide kahjustused soolade toimel Salt Damages on Terracotta Materials of St. John's Church in Tartu/Dorpat	149 150
69.	S. Preis, M. Kritsevskaja, A. Hartsenko Aromaatsete aminiühendite (samiini) fotokatalüütiline oksüdeerimine põhjaveses Photocatalytic Oxydation of Aromatic Aminocompounds in Aquatic Solutions and Groundwater from Abandoned Military Base	151 152
70.	S. Preis, J. Terentjeva, A. Rozkov Fenoolsete ühendite fotokatalüütiline oksüdeerimine põlevkivitööstuse heitvetes Photocatalytic Oxydation of Phenolic Compounds in Waste Water from oil Shale Treatment	153 154
71.	M. Pöldme, M. Varandi, J. Pöldme Silikaatsete ehtusmaterjalide korrosioon looduskeskkonnas Corrosion of Silicate Building Materials in Environment	155 156

72.	M. Põldme, U. Kallavus	
	Elektronmikroskoopia võimalused ehitiste kivimaterjalide korrosiooni-	
	kahjustuste uurimiseks	157
	Usage of Electron Microscopy in Survey of Corrosion Damages	
	of Stone Building Materials	158
73.	V. Pällin, A. Tuulmets	
	Vähesolvateeritud butüülmagneesiumkloriidi reaktsioon ketooniga	
	tolueenis.	159
	Reaction of Partially Solvated Butylmagnesium Chloride with Ketone	
	in Toluene	160
74.	E. Raidma	
	Alküülresortsüünsete epoksüvaikude sünteesi heitvete moodustumise	
	dünaamika, keemiline koostis ja utiliseerimise võimalused	161
	Formation Dynamics, Chemical Composition and Utilization Possibilities	
	of Waste Waters from the Synthesis of Alkylresorcinol Epoxy Resins	162
75.	G. Rajalo, T. Petrovskaja, M. Glusko	
	Galvaanikatsehhi heitvete puhastamine hüdrotsüklon-tüüpi	
	elektrolüüseriga	163
	The Purification of Electroplating Wastewater Using a Hydrocyclone	
	Electrolytic Cell	164
76.	M. Reinik	
	Lenduvate orgaaniliste ühendite määramine õhust proovi kontsentreeri-	
	misega söetorusse	165
	Determination of Volatile Organic Compounds in Air Using Charcoal	
	Adsorption Tubes	166
77.	J. Reut, K. Idla	
	Polüüpürrooli elektrokeemiline süntees vesilahustes	167
	A study of the Electrochemical Synthesis of Polypyrrole from Aqueous	
	Solution on Stainless Steel Electrode	168
78.	A. Rincken	
	[3H]koletsüstokiniini sidumise iseloomustamine roti ajukoore	
	membraanidele	169
	Characterization of the [3H] Cholecystokinin-8C Binding to Rat	
	Cortical Membranes	170
79.	T. Rincken	
	Hapnikuanduril põhineva biosensori modelleerimine koos saadud mudeli	
	kasutamisega glükoosi kontsentratsioonimääramiseks	171
	A Model of Oximeter-based Enzyme Electrode and its Usage for the	
	Determination of Glucose Concentration	172
80.	K. Rosenthal, J. Lember, E. Karelson	
	Aju adenülaadi tsüklaasi aktiivsuse sõltuvus Cs ⁺ ja Rb ⁺	
	kontsentratsioonist	173

	Dependence of Brain Adenylate Cyclase Activity on Concentration of Cs ⁺ and Rb ⁺	174
81.	A. Rozkov, A. Stromberg, K. Karlsson, S. Preis Eelsooneerimise mõju looduslike orgaaniliste ainete biolagunemisele The Impact of Pre-treatment with Ozone on Biodegradation of Natural Organic Matter-Case Study	175 176
82.	J. Ruut Arseeni inversioonkronopotsiomeetiline määramine kuldmikro-elektroodi kasutamisega Potential Stripping Analysis of Arsenic Using Gold Microelectrodes	177 178
83.	H. Rönkkömäki Dinaatrium P,P'-dietüülklodronaadi happe-aluselise tasakaalu ja termogravimeetria uurimine Acid-base Equilibria and Thermogravimetric Studies of the Disodium-P,P'-diethyl clodronate	179 180
84.	L. H. Saarinen Indoor Air Analysis: Volatile Organic Compounds from Building Materials and Microbial Sources	181
85.	L. Saarinen, M. Hakkola, K. Pekari, A. Aitio Comparision of Inhaled and Excreted MTBE among Tanker Drivers under Field Conditions	182
86.	K. Sak Statistiliste peptiidkogumite süntees proteiinkinaas C substraat-spetsiifilisuse uurimiseks Synthesis of Small Combinatorial Peptide Libraries for Analysis of Protein Kinase C Specificity	183 184
87.	E. Siigur, A. Aaspõllu, A. T. Tu, J. Siigur Maomürgi fibrinolüütilise ensüümi, lebetaasi, kodeeriva geeni nukleotiidne järjestus Nucleotide Sequence Encoding the Snake Venom Fibrinolytic Enzyme, Lebetase	185 186
88.	K. Siimer Metüloolkarbamiidide ja resortsinoolide kooskondensatsiooni reaktsioonid Co-condensation Reactions of Methylolureas and Resorcinols	187 188
89.	A. Suurpere, P. Christjanson, A. Köösel Metüleenühendite uurimine ¹ H TMR meetodiga ¹ H NMR Study of Some Methylene Compounds	189 190
90.	T. Sõmer, K. Punning Superkriitilise fluidumeekstraktori ekstraktsioonikambri konstruktsioonist On the Design of Supercritical Fluid Extraction Chamber	191 192

91. U. Sõukand, R. Tungel, T. Tenno	
Kaadmiumi adsorptsiooni uurimine turbal	193
The Adsorption of Cadmium on the Peat	194
92. J. Tamm, U. Johanson	
Polüüpürrookilede mõned elektrokeemilised omadused	195
Some Electrochemical Properties of the Polypyrrole Films	196
93. K. Tammeveski, T. Tenno	
Superoksiidiooni elektrokeemilisest detekteerimisest	197
Electrochemical Detection of Superoxide Ion	198
94. H. Tamvelius, L. Mölder	
Resortsinoolirea ühendite ekstraktsioon ja kristallisatsioon	199
Extraction and Crystallization of Resorcinol Derivatives	200
95. Taavo Tenno, A. Maširin	
Polümeersete ja bioloogiliste membraanide hapniku läbilaskvus	201
Permeability of the Polymer and Biological Membrane	202
96. T. Tenno	
Dünaamiliste protsesside modelleerimine heterogeensetes süsteemides	203
Modelling of Dynamic Processes in the Heterogeneous Systems	204
97. L. Tiikma, I. Johannes	
Nitrosoalküülresortsinoolid - uued reagentid põlevkivifenoolidest	205
Nitrosoalkylresorcinols - New Reagents from oil Shale Originated	206
98. M. Trapido, A. Hirvonen, Y. Veressinina, J. Hentunen	
Osoonimine, osoon/UV ja UV/H ₂ O ₂ protsesside kasutamine kloro- fenoolide lagundamiseks	207
Ozonation, Ozone/UV and UV/H ₂ O ₂ Treatment for Destruction of Chlorophenols	208
99. A. Triikkel, T. Kaljuvee, R. Kuusik	
Põlevkivituhkade reaktsioonivõime vääveldioksiidiga	209
Reactivity of Oil Shale Ashes towards Sulphur Dioxide	210
100. K. Truus, M. Vaher, A. Kollist, H. Kukkk, G. Martin	
Riiklik progamm Läänemere punavetikate uurimiseks	211
State Programme for the Research of Red Algae Resources of Industrial Importance (the Baltic Sea, Estonia)	212
101. A. Tuulmets	
Miks mõjutab ultraheli homogeenseid hetrolüütilisi reaktsioone?	213
Why Does Ultrasound Influence Homogeneous Heterolytic Reactions?	214
102. K. Tõnsuaadu, M. Peld, M Veiderma, V. Bender	
Cd ²⁺ ja Mn ²⁺ sidumine vesilahustest sünteetiliste fluorkarbonaat- apatiitidega	215
Removal of Cd ²⁺ and Mn ²⁺ Ions from Aqueous Solutions by Fluor- carbonate-apatites	216

103. A. Uri	
Uus meetod ATP analoogide saamiseks	217
A New Method for Design and Synthesis of ATP Analogues	218
104. M. Vaher, K. Truus, R. Mahlapuu, T. Pehk, A. Kollist	
Geelistuvad galaktaanid Kassari lahe vetikaplástist	219
Gelling Galactans from the Algal Stratum of Kassari Bay (the Baltic Sea, Estonia)	220
105. P. Vares, J. Tamm	
Kraanivee elektrokeemiline töötlemine	221
The Electrochemical Treatment of Tap Water	222
106. M. Veiderma, R. Knubovets	
Põhja-Euroopa fluorhüdrosüapatiidid	223
Fluorhydroxyapatites of Northern Europe	224
107. A. Viiroja	
Massivahetusprotsesside astmetega mudelite lahendamisest	225
Solving Staged Mass Transfer Models	226
108. A. Viitak, M. Treumann	
Arseeni ja seleeni määramine juustes AAS - leegita meetodil	227
Electrothermal AAS for the Determination of Arsenic and Selenium in Hair	228
109. I. Ugi	
Multicomponent Reactions, the MCRC, and their Libraries - an Essential Part of New Organic Chemistry	229

pH-TUNDLIKU KLAASELEKTROODI KARAKTERISTIKUTE TEMPERATUURISÖLTUVUSEST

M. Arulepp, V. Loodmaa, T. Tenno

Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Tartu Ülikooli keskkonnakeemia õppetoolis on rida aastaid uuritud klaaselektroodide pH-funktsioone ja selle temperatuurisõltuvust, eesmärgiga valmistada uuritud klaaselektroodide baasil portatiivseid ammoniaagi- ja pH-andureid.

Kuigi klaaselektroodi on pH mõõtmisel kasutatud juba üsna meie sajandi algusest, on selle pH-funktsiooni ja viimase temperatuurisõltuvuse juures rida lahendamata probleeme. Viimastel aastatel on nimetatud probleemide käsitluse lisandunud mitmeid fundamentaaluringuid, eeskätt D. Midgley ja F. Baucke poolt.

On uuritud rida erinevat tüüpi klaaselektroodidega andurite E, pH-sõltuvusi, varieerides puhverlahuseid klaaselektroodi sees, võrdluselektroode ja temperatuuri (0-40) °C. Eksperimendi tulemuste alusel on määratud andurite assümmeetria potentsiaali, isopotentsiaali pH_{iso} ja nullpotentsiaali pH^0 väärtused. Saadud tulemused on kooskõlas uuemate kirjanduse andmetega ja näitavad, et müügilolevate pH-meetrite instruksioonides tehtav eeldus $pH_{iso} = pH^0 = 7$ ei ole üldjuhul kehtiv.

Klaaselektroodi E, pH-sirgete tõsusud olid alati mõnevõrra väiksemad, kui vastav vesinikelektroodi tõus (RT/F). Tulemus on kooskõlas klaaselektroodi pinna dissotsiatsiooni teooriaga, mille järgi elektroodi potentsiaali määrab taskaal klaasi pinna negatiivsete rühmade ja lahuse kationide vahel. E, pH-sirgete teoreetilisest Nernsti tõsusust madalamad väärtused on põhjustatud potentsiaali määravate rühmade aktiivsuskoeffitsientide väärtustest. Klaaselektroodi ja vesinikelektroodi potentsiaalide suhe ehk klaaselektroodi elektromotoorjõu efektiivsus on tavaliselt 0,997 ja ei sõltu praktiliselt klaasi sordist. Nimetatud ettekujutusega on seletatavad ka saadud andmed klaasi pinna söövitamise ja klaasi takistuse temperatuurisõltuvuse kohta. Pikemaajaline söövitamine vesinikfluoriidhappe lahuses vähendab oluliselt elektroodi pH-funktsiooni, mida võib seletada dissotsiatsiooni tasakaalu muutumisega klaasi pindkihis selle struktuuri muutumise tõttu. Muutunud pH-funktsiooniga elektroodil säilis aga takistus, mis viitab laengu ülekande protsesside muutumasele. Klaaselektroodi takistus kasvab oluliselt temperatuurivahemikus (10 kuni 0) °C, mis on põhjustatud liitium- ja naatriumioonide klaasisisese interdifusiooni kiiruse vähenemisest.

Kirjandus

1. D. Midgley, *Analyst*, 1993, **118**, 41.
2. F. G. K. Baucke, I. Fresenius, *J. Anal. Chem.*, 1994, **349**, 582.

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF CHARACTERISTIC OF pH-SENSITIVE GLASS ELECTRODES

M. Arulepp, V. Loodmaa, T. Tenno

Institute of physical chemistry, University of Tartu

The pH-dependence of glass electrodes and the temperature coefficient of it have been studied at the chair of colloid and environmental chemistry of the University of Tartu for some years. The purpose of these studies is to construct portative pH and ammonia sensors on the bases of the glass electrodes.

The pH-sensitive glass electrodes were used in practice since the beginning of our century, but the understanding of the origin of its functioning has been much slower. The explanations of the single ionic process mechanism on the glass surface is given during last years with D. Midgley and F. Baucke.

The E, pH-dependences of several types of glass electrode sensors have been studied. The buffer solutions inside glass electrodes, the reference electrodes and temperature (0° - 40°) were varied. On the base of experimental data the values of asymmetry potential isopotential point pH_{iso} , and zero point pH^0 of sensors were determined.

Our experimental data show that E, pH-dependences were linear for all electrodes with slope factor k in the range of 51-62 mV/pH unit. The slope factors were generally a little less than theoretical Nernst's values. The different temperature E=f(pH) plots do not coincide at pH equal the pH of inner electrolyte solution, the differences was 0.5-1.5 units. That may be explained with some dependence of isopotential pH on temperature and with impossibility of exact measurement of truly value of pH_{iso} . The results coincide with glass surface dissociation mechanism, which show that the slope of E, pH-curve of glass electrode is always lower than the slope of hydrogen electrode because of low coefficient of activity of the negative groups of the surface phase. Our measurements of glass electrode resistance dependence on temperature showed, that below 10 °C the resistance grows rapidly, which may be connected with different rates of interdiffusion and solution of Li^+ ions.

References

1. D. Midgley, *Analyst*, 1993, **118**, 41.
2. F. G. K. Baucke, I. Fresenius, *J. Anal. Chem.*, 1994, **349**, 582.

KESKKONNASENSORID JUHTIVATEL POLÜMEERIDEL

S. Bereznev, V. Sõritski, A. Öpik
Tallinna Tehnikaülikool

Konjugeeritud ahelatega juhtivad polümeerid, mida võib liigitada "sünteetiliste metallide" klassi, on viimasel aastakümnel pakkunud laia huvi, nii füüsikaliste ja keemiliste omaduste kui ka kasutamisevõimaluste seisukohast. Näiteks polüaniliini (PA), polüpürrooli (PP) ja palju teisi analoogilisi materjale saab elektrokeemilise legeerimise teel modifitseerida sobivateks lähtematerjalideks elektrokeemilistele elektrodidele, keskkonnasensoritele ja pooljuhtseadistele.

Käesolevas töös uuriti elektrokeemiliselt valmistatud polüaniliini ja polüpürrooli kasutamist keskkonnatundlike keemiliste sensoritena.

Polüaniliini baasil valmistatud sensoritel uuriti suhtelise niiskuse mõju nende elektrijuhtivusele ja leiti, et kiire elektrijuhtivuse muutus toimub suhteliselt kuivas õhus 0-20 %. Suhteliselt kiire ja järsk elektrijuhtivuse muutus loob eeldused polüaniliini baasil valmistatud sensorite kasutamiseks mitmesugustes signalisatsioonisüsteemides.

Käesolevas töös uuriti ka polümeeride kasutamise võimalusi koos piezoelektriliste kvartskristallidega (QCM). Katsed näitasid, et polüaniliini ja polüpürrooliga kaetud kvartskristallide resonantssagedus sõltus lineaarselt suhtelisest niiskusest 0-85% ning reageerimise kiirus oli hea. QCM+PA ja QCM+PP süsteemid olid tundlikud ka kuiva SO_x keskkonnas ning nende resonantssagedus sõltus ka (SO₂+N₂) segu koostise muutusest.

Seega osutusid kombinatsioonid polüaniliinist ja polüpürroolist koos piezoelektriliste kvartskristallidega lubavateks lähtematerjalideks uutele keskkonnatundlikele sensoritele.

ENVIRONMENTAL SENSORS BASED CONDUCTIVE POLYMERS

S. Bereznev, V. Söritski, A. Öpik
Tallinn Technical University

Applications for new classes of materials - conducting polymers with conjugated bonds or "synthetic metals" - are under intensive investigation. These polymers, including polyaniline (PA), polypyrrole (PP) and other polymers after chemical or electrochemical doping, are promising materials for electrochemical electrodes, sensors and semiconductive devices.

In this work, PA and PP, synthesized by electrochemical polymerization, were investigated as active materials for chemical sensors.

The dependence of the electrical conductivity of PA sensors on relative humidity was studied. The function of the resistivity change of PA sensors was steepest in a range of relative humidity from 0 to 20 %. The short response time of the resistivity of the PA sensors, especially the response to drastic and fast changes in the humidity, enabled us to use these sensors as elements in alarm systems.

We also prepared sensors on the basis of Quartz Microbalance (QCM). The dependence of resonant frequency of QCM-based sensors with PA and PP coatings on relative humidity had linear character over the whole range humidity investigated (0-85%) and a short response time. These QCM - PA (PP) sensors also exhibited high sensitivity in dry SO_x atmosphere and preliminary results of the dependence their resonant frequency from concentration of mixture ($\text{SO}_2 + \text{N}_2$) was obtained.

The system combined of QCM and conductive polymers thus provide us with a highly effective technology for preparing environmental sensors.

ASENDATUD TSÜKLOPROPEENIDE AROMAATSUSE TEOREETILINE UURIMINE

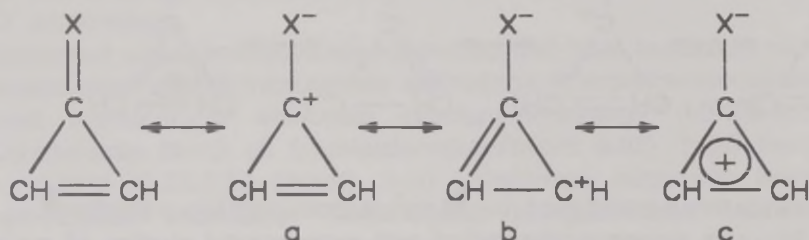
P. Burk^{1,2}, J.-L. Abboud², I. A. Koppel¹

¹ Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

² Füüsikalise keemia instituut "Rocasolano", C.S.I.C.

Aromaatsus on orgaanilises keemias üks tähtsamaid kontseptsioone ühendite reaktsioonivõimelisuse mõistmiseks. Paraku on aromaatsust kui mõistet raske defineerida ja kvantitatiivselt iseloomustada. Viimastel aastatel on välja pakutud rida erinevaid aromaatsuse skaalasisid, mis põhinevad molekulide geomeetrial, elektronstruktuuril, IP spektritel, magneetilistel omadustel ja erinevatel energeetilistel parameetritel, samuti on võrreldud erinevate skaalade kasutatavust.

Esimesed vihjed tsüklopropenooni ja metüleentsüklopropeeni võimalikule aromaatsusele pärinevad nende arvutustest Manatt' ja Roberts'i poolt ning difenüülsüklopropeeni sünteesist Breslow ja kaastööliste poolt. Selliste süsteemide stabiilsust saab selgitada resonantsvormide a, b ja c esinemise kaudu,



mis kõik sisaldavad kolmelülilist sp^2 süsinikest koosnevat kahe π -elektroniga tsükliit.

Viimase 35 aasta jooksul on metüleentsüklopropeeni ja tsüklopropenooni põhjalikult uuritud nii teoreetiliselt kui eksperimentaalselt, lõplikule järeldusele nende aromaatsuse kohta pole aga jõutud.

Käesolevas töös on heteroasendatud tsüklopropeenide ja nende protoneeritud vormide aromaatsust stabilisatsiooni uuritud kvantkeemiliste ab initio arvutustega G2-MP2 tasemel ning topoloogilise laengutiheduse ja lokaliseeritud molekulaarorbitaalide analüüsiga.

Vastavalt energeetilistele, geomeetrilistele, laengutiheduslikele ja magneetilistele kriteeriumitele olid kõik uuritud tsüklopropeenid enamal või vähemal määral aromaatsed. Magneetiliste kriteeriumite rakendamine oli aga komplitseeritud seoses suurte struktuuriliste variatsioonidega. Geomeetria, energiatega ja laengutiheduste analüüsist selgub, et protoneeritud vormid olid oluliselt aromaatsamad kui vastavad neutraalsed molekulid.

AROMATICITY OF SUBSTITUTED CYCLOPROPENES: A THEORETICAL STUDY

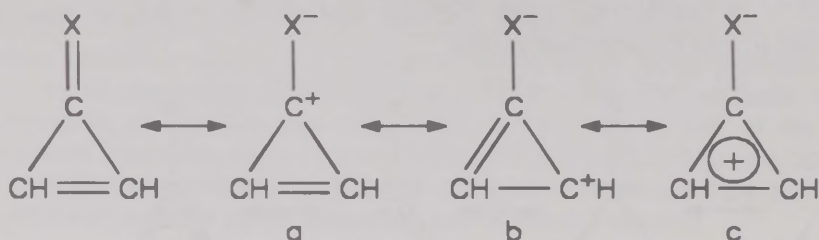
P. Burk^{1,2}, J.-L. Abboud², I. A. Koppel¹

¹ Institute of Chemical Physics, University of Tartu

² Instituto de Quimica Fisica "Rocasolano", C.S.I.C

Aromaticity is one of the most important concepts for understanding of organic reactivity. However, this concept has proved difficult to define and to express quantitatively. In recent years many reports have appeared, where new criteria based on geometry, electron structure, magnetic properties, IR spectra and different energetic parameters, for establishing the aromaticity of different compounds have been proposed and also the usefulness of different such criteria has been discussed.

First suggestions about the possible aromaticity of methylenecyclopropene and cyclopropenone date back to Manatt and Roberts' calculations of their delocalization energies and Breslow et al.'s synthesis of diphenylcyclopropenone. The stability of these systems can be thought to arise from the participation of resonance structures a, b and c,



which formally contain three-membered ring of sp^2 carbons with two p electrons.

In the last 35 years extensive theoretical and experimental studies of methylenecyclopropene and cyclopropenone have been reported, but no definite conclusion has been reached concerning their aromaticity.

In the current theoretical study we have investigated the aromatic stabilization of heterosubstituted cyclopropenes and their protonated forms using *ab initio* calculations at the G2-MP2 level of theory, topological charge density and NBO analysis.

According to energetic, geometric, charge density, and magnetic criteria all investigated heterosubstituted methylenecyclopropenes are to some extent aromatic. The use of magnetic criterion is, however, complicated due to the very large structural changes in this series. The analysis of geometries, energies and charge densities reveals that the protonated forms are considerably more aromatic than corresponding neutral species. It was shown that the aromatic delocalization of double bond in cyclopropene ring can be well modeled using three-center-two-electron bond in framework of NBO analysis proposed by Reed and Weinhold.

DIMETÜÜLSULFOKSIIDI JA MÕNEDE ANIOONIDE VAHELISTE KOMPLEKSIIDE TEOREETILINE UURIMUS

P. Burk, I. Koppel

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Dimetüülsulfoksiid (DMSO) leiab praktikas laialdlast kasutamist nii hüdrofoobsete kui hüdrofiilsete omadustega ainete lahustamisel. DMSO keskkonnas toimuvate keemiliste protsesside modelleerimisel on oluline mõista solvendi osa lahustunud aine molekulide või ionide komplekseerimisel ja seega ka mehhanisme, millega DMSO seostub erinevate ionide ja molekulidega.

Kebarle grupp on kümme aastat tagasi näidanud [1], et DMSO annab gaasifaasis anioonidega stabiilseid komplekse. Autorid selgitasid seda kui puhtalt elektrostaatiliste interaktsioonide (laeng-dipool, dipool-dipool) tulemust. Hiljem on Brown tahkefaasilise röntgenstruktuuranalüüsi tulemuste põhjal püstitanud hüpoteesi, et DMSO seostub anioonidega vesiniksideme kaudu tema metüülrühma vesiniku ja anioonis oleva elektronpaari doonori vahel.

Käesolevas töös on uuritud nende vastukäivate väidete paikapidavust kasutades ab initio ja DFT arvutusi MP2/6-31+G* ja B3LYP/6-31+G* tasemetel. Programmi-paketti Gaussian 94 kasutades uuriti DMSO komplekse F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, CH₃O⁻ ja HCOO⁻ anioonidega.

Kasutatud arvutusmetoodikate tulemused olid heas kooskõlas nii omavahel kui ka olemasolevate eksperimentaalsete andmetega. Kompleksimoodustamisreaktsiooni entalpiad korreleerusid anioonide prootonaffiinsustega (MP2/6-31+G* tasemel arvutustulemuste korral oli korrelatsioonikoefitsient 0.98). NBO laengute analüüs näitas väikest (0.03-0.09 ühikut), kuid konstantset negatiivset laengu ülekannet anioonilt DMSO molekulile. Topoloogilise laengutiheduse analüüsi tulemused osutavad keemilisele sidemele aniooni ja DMSO molekuli vahel. Kõik need tulemused koos komplekside geomeetriatega kinnitavad hüpoteesi vesiniksidemest DMSO ja anioonide vahel.

Kirjandus

1. T. F. Magnera, G. Caldwell, J. Sunner, S. Ikuta, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6140.
2. I. D. Brown, *J. Solution Chem.*, 1987, **16**, 205.

THEORETICAL STUDY OF DIMETHYLSULFOXIDE-ANION CLUSTERS

P. Burk, I. Koppel

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

Dimethylsulfoxide (DMSO) is a widely used solvent capable of dissolving both hydrophobic and hydrophilic solids. When modeling the structural chemistry of reactions in DMSO solutions it is helpful to understand the role of the solvent in complexing solute molecule or ion and this end it is important to understand the structural chemistry of DMSO and the way it bonds to other molecules.

Ten years ago it was confirmed by Kebarle's group, that DMSO forms stable complexes with anions in gas phase [1]. This interaction was by authors explained as purely electrostatic (i.e. dipole-charge or dipole-dipole) interaction. Later Brown, based on solid state X-ray analysis data, came to somewhat contradicting conclusion [2] that DMSO can bond to anions by forming hydrogen bond between its methyl hydrogen and electron pair donor in anion.

In the present work an attempt was made to check these assumptions using *ab initio* and DFT calculations at the MP2/6-31+G* and B3LYP/6-31+G* levels of theory. Complexes of DMSO with F^- , Cl^- , NO_2^- , CH_3O^- ja $HCOO^-$ were calculated using Gaussian94 program package.

The results of both used methods were in close agreement with each other and available experimental data. Complexation energies of complexes correlate favourably with proton affinities of anions (in case of MP2/6-31+G* the correlation coefficient is 0.98). Analysis of NBO charges indicate small (0.03-0.09 units) but constant negative charge transfer from anion to the DMSO molecule. Topological charge density analysis indicates the presence of bond critical points between methyl hydrogen of DMSO and anion in most cases. All these findings along with geometries of complexes suggest hydrogen bonding between DMSO and anions.

Literature

1. T. F. Magnera, G. Caldwell, J. Sunner, S. Ikuta, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6140.
2. I. D. Brown, *J. Solution Chem.*, 1987, **16**, 205.

CaS-Eu LUMINOFOORIDE SÜNTEES JA OMADUSED

M. Danilkin, M. Kerikmäe, M. Must, E. Pedak,
E. Pärnoja, V. Seeman

Füüsika-keemiateaduskond, Tartu Ülikool

Käesolevas töös uuriti CaS:Eu kui perspektiivset punase kiirgusega katoodluminofoori, mis võib edukalt konkureerida $Y_2O_2S:Eu$ luminofooriga. Ta jääb viimasest maha kiirguse intensiivsuse poolest (50-70% $Y_2O_2S:Eu$ intensiivsusest), kuid on seejuures tunduvalt odavam aktivaatori väiksema kulu tõttu. CaS:Eu luminofoori konkurentsivõime tõstmiseks on vaja suurendada kiirguse intensiivsust ja värvuskoordinaatide reprodutseeritavust. Sel eesmärgil uuriti CaS:Eu,Cl EPR ja luminesentsomadusi erinevate Eu ja Cl^- ionide kontsentratsioonide puhul.

Luminofooride valmistamisel kasutati ülipuhast $CaSO_4$ redutseerimisel vesiniku voolus temperatuuril 1150-1170 K saadud CaS. $CaSO_4$ omakorda saadi eelnevalt orgaaniliste kompleksimoodustajatega ekstraheeritud $(NH_4)_2SO_4$ ja $Ca(NO_3)_2$ lahustest sadestamisel. Sel meetodil saadud CaS aktiveeriti sulandaja (veevaba $CaCl_2$) juuresolekul Eu_2O_3 -ga temperatuuril 1370-1420 K argooni ja väävli atmosfääris.

Viimasel ajal on meie poolt täiustatud luminofooride sünteesimetoodikat, mille puhul sulfiidi moodustumine ja selle aktiveerimine toimuvad üheaegselt. See võimaldab aktivaatori paremat lahustumist kristallvõres ka ilma sulandajata ning saada ühtlase kristallstruktuuriga luminofoori.

Eu aktivaatorina moodustab eelistatult Eu^{3+} tsentreid, stabiliseerides katioonvakantse. Punane luminesents aga on seotud just Eu^{2+} tsentritega. Väikesed Cl^- hulgad (<0,1 at.%) stabiliseerivad Eu^{3+} tsentreid, suuremad aga Eu^{2+} , mis moodustavad Eu^{2+} - Eu^{2+} paare või Eu^{2+} -Cl assotsiaate. Cl^- kontsentratsiooni suurendamine aitab Eu^{2+} tsentrite moodustumisele kaasa vaid teatud piirides (0,1-0,3 at.% Cl^-) [1].

Kirjandus

1. M. Danilkin, M. Must, E. Pedak, E. Pärnoja, G. Rjasnyi, V. Seeman, I. Shpinkov and L. Shpinkova. *Radiation Measurements*. 1995, **24**, 351.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CaS:Eu LUMINOPHORS

M. Danilkin, M. Kerikmäe, M. Must, E. Pedak,
E. Pärnoja, V. Seeman

Faculty of Physics and Chemistry, University of Tartu

CaS:Eu phosphors as red-emitting luminophors are studied. The luminescence efficiency of CaS:Eu is about 50-70% of that of $Y_2O_2S:Eu$ while the Eu concentration in CaS being only 1/50-1/20 of that of Eu in Y_2O_2S . However, a good reproducibility of the luminophor luminosity and color coordinates are very essential properties for commercial production. This requirement means that the mechanisms of energy transfer are to be revealed and fully activated by technological tricks.

In the course of preparation of these phosphors, halogenides are used as a flux. The role played by halogenides is not yet clearly understood. In this work the EPR and luminescence properties of CaS:Eu,Cl with different Eu and Cl concentrations are studied.

CaS (Calcium sulphide) was obtained by the reduction of $CaSO_4$ with flowing purified hydrogen at 1150-1170 K. The initial $CaSO_4$ was precipitated from high purity grade $Ca(NO_3)_2$ and $(NH_4)_2SO_4$ solutions. Impurity metals were extracted before precipitation. The resulting CaS contained very small quantities (less than 10^{-5} at%) of Cr, Co, Fe, Pb, etc. Then, the required amounts of dopants (Eu_2O_3 , $CaCl_2$) were added to CaS and the samples were heated with 2-10% of sulphur under flowing argon at 1370-1420 K for 30-45 min.

Eu as a dopant is shown to form mainly Eu^{3+} -centres rather than Eu^{2+} -centres. The number of Eu^{2+} centres can be diminished with small quantities of Cl added (less than 0.1 at.%), due to the $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ transformation, because, Eu^{3+} takes part in the charge compensation when cation vacancies are stabilized by Cl. The number of reduced Eu^{2+} ions increases with the Cl concentration (at 0.10-0.30 at% of Cl), but is saturated at 0.5-0.8 at.% of added Cl [1].

References

1. M. Danilkin, M. Must, E. Pedak, E. Pärnoja, G. Ryasnyi, V. Seeman, I. Shpinkov and L. Shpinkova. *Radiation Measurements*. 1995, **24**, 351.

N-METÜÜLSKOPOLAMIINI JA KARBAMÜÜLKOLIINI SEOSTUMISE KINEETIKA UURIMINE MUSKARIINSELE RETSEPTORILE SEA SÜDAME MEMBRAANIDES

A. Dementjev

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Ligandi sidumine retseptorile on närviimpulsi ülekande üks olulisemaid etappe ning selle protsessi kineetiliste regulatsiooni mehhanismide tundmine annab võimaluse neid suunatult mõjutada. Muskariinsete agonistide madal afiinsus ei võimalda nende seostumist retseptoriga otseselt määrata, mistõttu antud töös uuriti karbamüülkoliini sidumist sea südame muskariinse retseptoriga lähtudes tema mõjust spetsiifilise muskariinse antagonistiga [³H]-N-metüülkopolamiini ([³H]NMS) sidumisomadustele. [³H]NMS seostub sea südame membraanidega kõrge afiinsusega ($K_d = 265 \pm 14$ pM) ning see tasakaal ei sõltunud G valkude sisseviimisest membraanidesse ega nende aktiveerimisest guanosiin-5'-O-(3-tiofosfaat)(GTP γ S)-ga.

Uuritud kontsentratsiooni vahemikus on [³H]NMS assotsiatsiooni kiiruskonstandid lineaarselt sõltuvad radioligandi kontsentratsioonist, mis vastab lihtsale üheastmelisele tasakaalulisele reaktsiooniskeemile ja on kirjeldatav II järku assotsiatsiooni kiiruskonstandiga $k_{11} = (3.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. [³H]NMS dissotsiatsioon retseptorilt on kirjeldatav esimest järku kiiruskonstandiga $k_{\text{diss}} = (4.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ning see kiirus ei sõltunud GTP γ S, agonisti ega antagonist juuresolekust. Karbamüülkoliini seostumist südame membraanidele, mis mõõdeti tema võime järgi inhibeerida [³H]NMS sidumist iseloomustab dissotsiatsioonikonstant $K_i = 12 \pm 3 \text{ } \mu\text{M}$, kusjuures G valgu lisamine suurendab afiinsust 200 korda viies dissotsiatsioonikonstandi $K_i = 0.06 \pm 0.02 \text{ } \mu\text{M}$. Antud sidumiskõver on eelistatavalt kirjeldatav kahe sidumiskoha mudeli järgi, mis andis $70 \pm 4\%$ retseptoritest kõrge afiinsuse karbamüülkoliini sidumiseks $K_{iH} = 14 \pm 7 \text{ nM}$, kusjuures ülejäänud vastas madala afiinsusega retseptorile $K_{iL} = 6.8 \pm 2.5 \text{ } \mu\text{M}$. GTP γ S lisamine süsteemile elimineerib G valgu mõju ja viib kõik retseptorid tagasi karbamüülkoliinile madala afiinsusega olekusse $K_i = 6.1 \pm 1.7 \text{ } \mu\text{M}$. Karbamüülkoliini mõju [³H]NMS sidumise kineetikale oli kompleksne ja sõltus nii G valkudest kui ka agonistiga eelinkubeerimise ajast. Kombineerides kineetilisi andmeid tasakaalulistega võimaldab pakkuda välja agonisti seostumise kineetiline skeem muskariinsele retseptorile.

DETERMINATION OF THE BINDING KINETICS OF CARBACHOL AND N-METHYLSCOPOLAMINE TO THE MUSCARINIC RECEPTORS IN THE PORCINE ATRIAL MEMBRANES

A. Dementjev

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

Muscarinic receptors are members of a large family of receptors, which take part in the transmission of nervous signals by interacting with G proteins and activating number of intracellular effector systems. The low affinity of muscarinic agonists to their receptors do not allow the direct measurements of their binding and therefore the binding parameters of carbachol were characterized by its influence on the binding of specific muscarinic antagonist [³H]N-methylscopolamine ([³H]NMS). [³H]NMS binds to porcine atrial membranes with high affinity ($K_d = 265 \pm 14$ pM) and the equilibrium was not affected by addition of G proteins as well as by their activation with stable GTP analogue guanosin-5'-O-(3-thiophosphate) (GTP γ S).

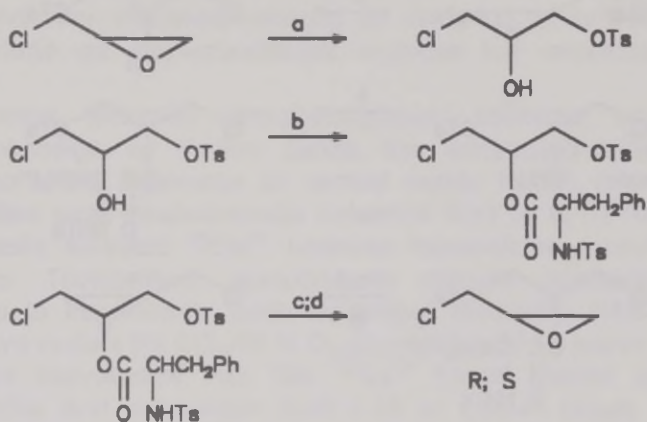
The rate constants of [³H]NMS association had a linear dependence on the radioligand concentration, as it is predicted by the simple bimolecular reaction and revealed the corresponding rate constant: $k_{11} = (3.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dissociation of [³H]NMS from the receptors could be characterized by the first order rate constant $k_{\text{diss}} = (4.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and the velocity of this process did not dependent on the presence of GTP γ S, agonists or antagonists. The affinity of carbachol to the atrial membranes, measured by the displacement of [³H]NMS binding, was characterized by the dissociation constant $K_i = 12 \pm 3$ μM . Addition of G proteins into the membranes increased the carbachol binding affinity about 200 times, to the $K_i = 0.06 \pm 0.02$ μM . The flat binding curve with low Hill coefficient ($n_H = 0.45 \pm 0.05$) proposed the usage of the model with two binding sites, which revealed $K_{iH} = 14 \pm 7$ nM and $K_{iL} = 6.8 \pm 2.5$ μM with portion of high affinity sites $\alpha_H = 0.70 \pm 0.04$. The addition of GTP γ S shifted the binding curve right toward the low-affinity site for carbachol binding: $K_i = 6.1 \pm 1.7$ μM . The influence of carbachol on the kinetics of [³H]NMS binding was complex and dependent on the presence of G proteins as well as on preincubation time with carbachol. Combining of obtained kinetic data with these from equilibrial studies allowed to propose a kinetic model for agonist binding to muscarinic receptors.

OPTILISELT AKTIIVSE EPIKLOORHÜDRIINI SÜNTEES

M. Eek, M. Lopp
Keemia Instituut

Epikloorhüdrin (EKH) kui bifunktsionaalne ühend leiab orgaanilises sünteesis (sealhulgas ka medikamentide valmistamisel) laialdast kasutust. Reaktsiooniproductideks mitmesuguste nukleofiilidega võivad olla asendatud 2-propanoolid, 2,3-epoksüpropanid või teatud juhtudel ka heterotsükliilised ühendid. Ehkki (R)-(-)-epikloorhüdrin oli tuntud juba ammu, tekkis intensiivne huvi mõlema epikloorhüdrini enantiomeeri sünteesi vastu alles seitsmekümnendate aastate lõpus seoses üldise praktilise vajadusega kaironite järele, mida oleks võimalik kiraalsust säilitades kasutada ehituskividenäi nii looduslike kui ka sünteetiliste meditsiinilist huvi pakuvate ühendite saamisel.

Käesolevas töös on uuritud ratsemaatse EKH lahutamist temast saadud diastereomeersetete derivaatide selektiivse kristallisatsiooni abil.



- TsOH; CH_2Cl_2 ; RT; 1 h; 61%
- $\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NHTs})\text{COCl}$; Py; 10 °C; 2 h; 80%
- selektiivne kristallimine EtOAc/heksaan;
- K_2CO_3 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$; 0 °C; 8 h; 80% (GC)

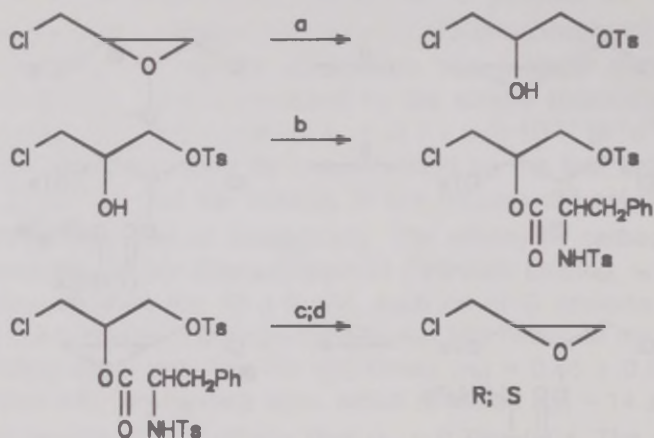
Kokkuvõtteks võib öelda, et ehkki toodud skeemi kohaselt on võimalik optiliselt aktiivne EKH valmis sünteesida, võib suuremate koguste (kümned grammid) EKH valmistamine osutada problemaatiliseks kiraalse reagenti N-tosüülfenüülalaniini regenereerimise ning lõpp-produkti eraldamise keerukuse tõttu.

SYNTHESIS OF OPTICALLY ACTIVE EPICHLOROHYDRIN

M. Eek, M. Lopp
Institute of Chemistry

Epichlorohydrin (ECH) as a bifunctional compound is widely used in organic synthesis including pharmaceuticals. As a result from the reactions with different nucleophiles substituted 2-propanols, 2,3-epoxypropanes or even heterocyclic compounds can be produced. Although (R)-(-)-epichlorohydrin has been described long ago, more intensive search for the synthetic routes to both ECH enantiomers was launched at the end of seventies in connection with the need for chiral building blocks for the preparation of compounds of medical interest.

In the present work the separation of racemic ECH by the selective recrystallization of its diastereomeric derivatives has been investigated.



- TsOH; CH_2Cl_2 ; RT; 1 h; 61%
- $\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NHTs})\text{COCl}$; Py; 10°C ; 2 h; 80%
- selective rekrySTALLIZATION EtOAc/hexane;
- K_2CO_3 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$; 0°C ; 8 h; 80% (GC)

As a conclusion from the performed experiments it should be noted that although it is possible to obtain optically active ECH according to the presented scheme, the preparation of ten gram scale quantities could be problematic because of the complications in regeneration of chiral reagent N-tosylphenylalanine and in isolation of the final product.

KETAMIINI ISOMEERIDE TOIME NMDA POOLT ESILE- KUTSUTUD $^{45}\text{Ca}^{2+}$ HAARDELE TSEREBELLUMI GRANULAARRAKKUDE PRIMAARKULTUURIS

E. Eriste, A. Kalda

Keemilise füüsika instituut, Farmakoloogia Instituut,
Tartu Ülikool

(R, S)-ketamiin, dissotsiatiivne anesteetikum, on kasutusel anesteesia esile kutsumiseks mõningates kliinilistes situatsioonides. Ketamiin on N-metüül-D-aspartaadi (NMDA) retseptorite mittekonkureeriv antagonist, millega on seotud tema anesteetiline ja analgeetiline toime. NMDA retseptoril on kompleksne molekulaarne olemus kindlate sidumiskohtadega ekso- ja endogeensetele ligandidele s.h. dissotsiatiivsete anesteetikumide hulka kuuluvatele fentsükliidiinile ja ketamiinile. NMDA retseptori koosseisu kuulub ionikanal, mis on läbitav kaltsiumi ja vähemal määral kaaliumi ja naatriumiioonidele. NMDA retseptori aktivatsioon Mg^{2+} puudumisel kutsub esile kaltsiumi kanali avanemise ja kaltsiumiioonide kiire sisenemise närvirakku. Hiljutised uuringud on näidanud, et ketamiini S(+)-isomeeri anesteetiline toime on märkimisväärselt tugevam kui ratsemaatsegl või R(-)-isomeeril.

Kuna enamus ketamiini farmakoloogilistest toimetest on seotud NMDA retseptorite blokaadiga, oli huvitav uurida, kas erinevused ketamiini isomeeride farmakoloogilise toime tugevuses on seotud nende NMDA retseptorit blokeeriva toimega. Seetõttu uuriti eksperimendis ketamiini S(+) ja R(-) -isomeeride toimet NMDA poolt esile kutsutud $^{45}\text{Ca}^{2+}$ haardele tserebellumi granulaarsete rakkude primaarkultuuris. Tserebellumi granulaarsete rakkude primaarkultuur valmistati vastavalt Gallo ja kaasautorite poolt kirjeldatud meetodile (1984). Rakukultuurid kasvasid 8 päeva niiskes 5% $\text{CO}_2/95\% \text{O}_2$ atmosfääris 37 °C juures. Peale 8 päevast kultuuri *in vitro* kasvatamist viidi läbi $^{45}\text{Ca}^{2+}$ haare. Haaret alustati kultuuride pesemisega, mille järel kultuuridele lisati 0.25 ml Locke'i lahust, milles sisaldasid erinevad farmakonid ja 1 μCi $^{45}\text{Ca}^{2+}$. Pärast 5 min. inkubatsiooniperioodi protsess lõpetati jääkülma 1.0 mM CaCl_2 sisaldava Locke'i lahuse lisamisega. Radioaktiivsus loeti vedelik tsintsilatsioon loendaja abil. $^{45}\text{Ca}^{2+}$ haare väljendati nmol/mg valku /min kohta.

NMDA kontsentratsioonides 25-200 μM glütsiini (10 μM) juuresolekul suurendas $^{45}\text{Ca}^{2+}$ haaret tserebellumi granulaarsete rakkude poolt. Maksimaalne efekt oli näha NMDA kontsentratsioonidel 50-100 μM . Nii S(+)-ketamiin kui ka R(-)-ketamiini pärssisid kontsentratsioonist sõltuvalt $^{45}\text{Ca}^{2+}$ haaret.

Mittelineaarne regressioonanalüüs näitas, et S(+)- ja R(-)-isomeeri IC_{50} oli vastavalt 0.096 $\mu\text{mol/mg}$ valku/min kohta ja 0.3161 $\mu\text{mol/mg}$ valku/min kohta. Seega avaldas S(+)-isomeer võrreldes R(-)-isomeeriga umbes 3 korda tugevamat pärssivat toimet $^{45}\text{Ca}^{2+}$ haardel. Võib oletada, et S(+)-ketamiini tugevam farmakoloogiline toime on seotud tema kõrgema inhibeeriva toimega NMDA retseptoriga seotud kaltsiumi kanalile.

EFFECT OF KETAMINE ISOMERS ON THE NMDA-EVOKED $^{45}\text{Ca}^{2+}$ UPTAKE INTO PRIMARY CULTURE OF CEREBELLAR GRANULE CELLS

E. Eriste, A. Kalda

Departments of Chemical Physics and Pharmacology, University of Tartu

(R,S)-Ketamine, a dissociative anaesthetic, is widely used to induce anaesthesia in several clinical conditions. Ketamine is non-competitive antagonist for N-methyl-D-aspartate (NMDA) receptors, and its anaesthetic, analgesic actions are mainly linked to this action. NMDA receptor is a complex molecular entity which is endowed with a number of distinct recognition sites for endogenous and exogenous ligands including those that belong to the group of dissociative anaesthetics, phencyclidine and ketamine. NMDA receptor contains an integral channel permeable for calcium and in lesser extent, for potassium and sodium. Activation of NMDA receptor results in the absence of Mg^{2+} results in the opening of calcium channel and its rapid entry into neurones. Recent studies have demonstrated that S(+)-isomer of ketamine is judged to produce more potent anaesthesia than either the racemate or R(-)-isomer.

As most of the pharmacological actions of ketamine are attributed to its blockade of NMDA receptor it was of interest to study whether the differences in the pharmacological activity of ketamine isomers is attributed to its blockade of NMDA receptor. Therefore, in the present experiments, the effect of S(+)- and R(-) isomers of ketamine on NMDA-evoked calcium uptake into primary cultures of cerebellar granule cells was studied.

Primary cultures of cerebellar granule cells were prepared according to the method described by Gallo et al. 1984. The cell suspension was seeded in 24-well plates (Nunc) precoated with poly-L-lysine at the density $5 - 7 \times 10^5$ cells per well. The cell cultures were grown for 8 days in humidified 5% $\text{CO}_2/95\% \text{O}_2$ atmosphere at 37°C . Cytosine arabinoside was added 24 h after plating to prevent the proliferation of glia. At 8 days in vitro, cultures were used to measure $^{45}\text{Ca}^{2+}$ uptake. Uptake was initiated by the addition of 0.25 ml of Locke's solution containing various concentrations of the drugs under study and $1\mu\text{Ci}$ of $^{45}\text{Ca}^{2+}$ to washed cultures. After 5 min-incubation period uptake was terminated by the addition of ice-cold Locke's solution containing 1.0 mM CaCl_2 . Cells were washed and dissolved in 0.1N NaOH and aliquots were counted in the liquid scintillation counter (Beckman LS-1801). $^{45}\text{Ca}^{2+}$ uptake was expressed in nmol/mg protein/1 min.

NMDA in concentrations 25-200 μM in the presence of glycine (10 μM) enhanced $^{45}\text{Ca}^{2+}$ uptake by cerebellar granule cells. This effect was bell shaped with maximum enhancement at 50-100 μM . Both S(+)-ketamine and R(-)- ketamine inhibited $^{45}\text{Ca}^{2+}$ uptake in a concentration dependent manner. Non-linear regression analysis revealed IC_{50} for S(+)- and R(-)- isomers, 0.096 $\mu\text{mol/mg}$ protein/min and 0.3161 $\mu\text{mol/mg}$ protein/min, respectively. Thus, S(+) isomer was about 3 fold more potent than R(-)-isomer in inhibiting $^{45}\text{Ca}^{2+}$ uptake. It might be proposed that high pharmacological potency of S(+)-ketamine is related to its larger inhibitory action on the NMDA-linked calcium channel.

HALOGEENIDE KÕRGTEMPERATUURNE DIFUSIOON POLÜPARAFENÜLEENIS

I. Golovtsov, A Öpik
Tallinna Tehnikaülikool

Antud töö eesmärgiks oli uurida halogeenide kõrgtemperatuurse difusiooni protsessi ja jaotust polüparafenüleenis.

Polüparafenüleeni valmistamiseks kasutati Kovacici meetodit. Halogeniididega legeerimine viidi läbi difusiooni teel gaasi faasi kaudu kontrollitud legeerimise temperatuuride vahemikus 300 °C kuni 600 °C ja lisandi aururõhul 1 atm erinevate legeerimise aegadega. Halogeenide kontsentratsioon polüparafenüleenis määrati Leipert-Münsteri meetodil. Lisandi jaotuse uurimiseks polüparafenüleenis eemaldati lihvimise teel kindla paksusega kihid ning määrati nendes lisandi sisaldus.

Gaasi faasis toimuva difusiooniprotsessi kirjeldamiseks on esitatud erinevad matemaatilised mudelid.

Arvutatud difusioonikoefitsientide ja aktiveerimisenergiate alusel võib järeldada, et halogeenide difusioon polüparafenüleenis on kooskõlas lisandi difusiooni seaduspärasustega amorfsetes materjalides. Broomi difusiooni kirjeldamiseks on lisaks vajalik arvestada ka keemilist reaktsiooni lisandi ja põhimaterjali vahel.

HIGH TEMPERATURE DIFFUSION OF HALOGENS IN POLYPARAPHENYLENE

I. Golovtsov, A. Öpik
Tallinn Technical University

The aim of this work is to study the high temperature diffusion process and dopant localization in the polyparaphenylene sample.

Polyparaphenylene was prepared according to the procedure of Kovacic. The halogen doping of PPP was done by exposing the polymer to halogen vapour at controlled sample temperature from 300 °C to 600 °C and the dopant activity 1 atm by various times of doping. The halogen content in the doped samples was determined by the Leipert-Münster method. The removing slices of certain thick was done by grinding in order to obtain the surface concentration and concentration profile in the depth of the sample. The bromine content was measured in each slice. On the base of this data the diffusion profile of bromine in polyparaphenylene was obtained.

For the understanding of the diffusion process during the gaseous - phase doping some mathematical models were proposed.

The diffusion coefficients and activation energies for halogen diffusion and activation energy for quasicheical reaction of bromine with polyparaphenylene were calculated using different models. The results permits to conclude that in general the process of halogen diffusion in polyparaphenylene is in agreement with diffusion of impurities in amorphous bodies. At last it was shown that it is necessary to include a chemical reaction in addition to diffusion for describing the bromine doping of polyparaphenylene.

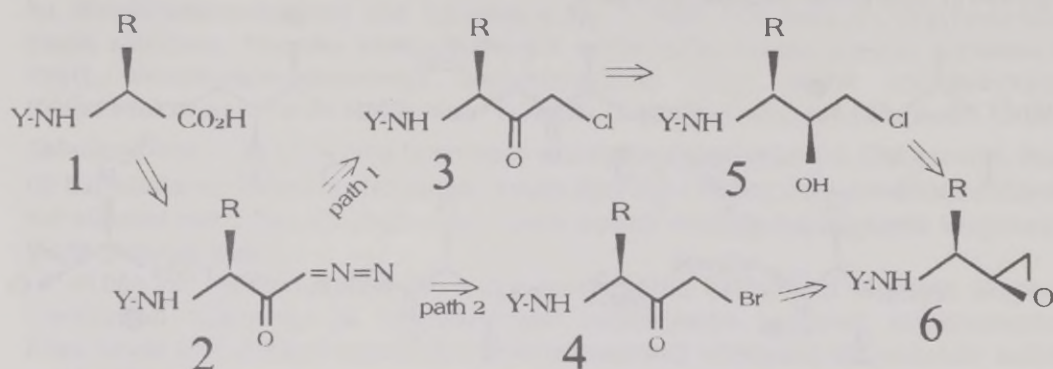
N-BLOKEERITUD *erythro*-FENÜÜLALANÜÜL EPOKSÜRAANIDE SÜNTEES

A. Heinsoo

G. Raidaru,

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

N-a-blokeeritud aminoepoksiidid (üldvalemiga 6) võivad olla potentsiaalsed hüdroksüetüleendipeptiidi isomeeride sünteesi vaheühendid. Need aminohappe derivaadid sisaldavad kahte asümmeetria tsentrit, mis bioloogilise aktiivsuse seisukohalt on tähtsad, kuid millele süntees on komplitseeritud. Cbz-N-a-blokeeritud α -amino epoksiidide *erythro*-isomeeride stereoselektiivset sünteesi on varem kirjeldatud (Albeck A., Persky R.). Antud töös kirjeldatakse L-a-fenüülalanüülepoksiidide *erythro*-isomeeride stereoselektiivset sünteesi, kasutades kaitsvate rühmadena N-a-Boc- ja N-a-Fmoc rühmi, mis on enamkasutatavamad aminorühma lokaatorid.



Y=t-Boc, Cbz, Fmoc R=CH₂C₆H₅

Selliste ühendite sünteesiks võib kasutada kahte reaktsiooni suunda: üle klorometüül- (3) või bromometüülketooni (4). Kuna viimase sünteesi suuna korral toimub taandamine ja epoksiidi moodustumine ühes etapis, kasutati N-a-blokeeritud fenüülalanüülepoksiidide saamiseks sünteesi skeemi rada 2.

Antud reaktsiooni mehhanismist on andnud ülevaate Cram jt. (Cram D.J., Abd. Elhafez F.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5828), mille kohaselt meetodi stereoselektiivsus on seda suurem mida "mahukam" on kõrvalahel R. Fenüülalaniini korral metüül-fenüülradikaal R on piisavalt suur, et moodustuks N-Boc- ja N-Cbz-derivaatide *erythro*-isomeer, mida tõestati ¹HNMR spektri abil. N-Fmoc derivaadi korral saadi *erythro-threo*-ratsemaat suhtega (2:1).

Seega Albeck ja Persky meetod (Albeck A., Persky R., *Tetrahedron*, 1994, **50** (21) 6333) on kasutatav Cbz- ja Boc-N-a-blokeeritud α -aminoepoksiidide *erythro*-isomeeride sünteesil, N-a-Fmoc-derivatiivi korral saadakse ratseemiline segu *erythro*- ja *threo*-isomeeridest.

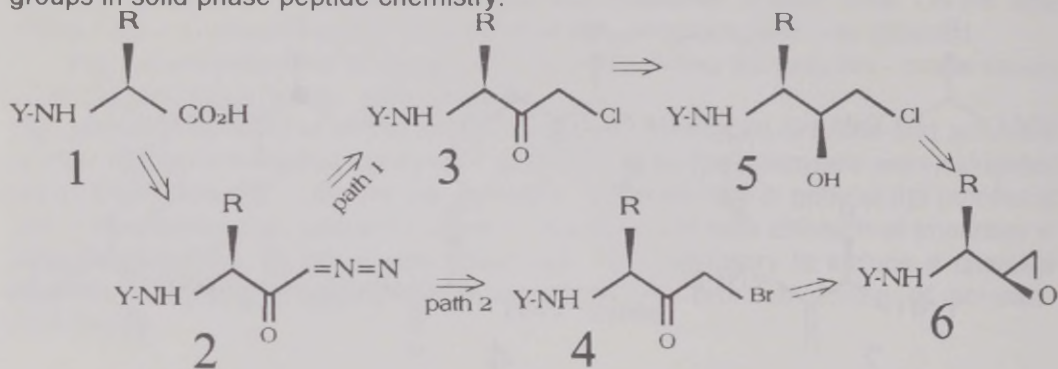
SYNTHESIS OF N-PROTECTED *erythro*- PHENYLALANYLEPOXIDES

A. Heinsoo

G. Raidaru,

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

N-*a*-Protected amino epoxides of general formula (6) are potential building blocks for synthesis of hydroxyethylene dipeptide isomers. These amino acid derivatives contain two stereogenic centers, which have been found to be important for their biological activity, but complicate chemical synthesis of these compounds. Stereoselective synthesis of *erythro*-isomers of several Cbz-N-*a*-protected α -amino epoxides has been described recently. Supplementary to this study we describe here stereoselective synthesis of *erythro*-isomers of L-*a*-phenylalanylepoxides with N-*a*-Boc- and N-*a*-Fmoc protective groups, which are the most commonly used protective groups in solid phase peptide chemistry.



Y=t-Boc, Cbz, Fmoc R=CH₂C₆H₅

Two reaction paths, including chloromethyl- (3) or bromomethylketone (4) as intermediates, can be used for this synthesis. As both reduction and epoxide formation occur in a single step in the latter case, and the yields of this process were high enough, the N-*a*-protected phenylalanylepoxides were synthesized via the appropriate bromomethylketones following the reaction path 2.

Stereochemical direction of the latter reaction is governed by steric influence of the halogenoketone side group R, as shown by Cram and other. In the case of phenylalanine, the methylphenyl radical R was large enough to lead to complete *erythro*-isomer formation in the case of N-Boc- and N-Cbz-derivatives, as proved by analysis of ¹HNMR spectra, while some racemization (2:1) showed ¹HNMR spectra was found in the case of N-Fmoc-derivative.

In summary, as stereoselectivity of the synthesis is governed by steric factor of R, the same synthetic scheme can be rather general for amino acids with bulky radicals R, or which side groups can be modified with such groups. We have also demonstrated, that the method described by Albeck and Persky is useful for preparation for both, Cbz- and Boc-N-*a*-protected *erythro* isomers of α -aminoepoxides while the synthesis of N-*a*-Fmoc-derivative by this method yields racemic mixture of *erythro*- and *threo*- isomers.

AKTIIVMUDA HAPNIKUTARBE KINEETIKA

K. Hellat, J. Slet, A. Maširin, T. Tenno
Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Puhastusseadmete aktiivmudade metabolismi kineetika uurimine võimaldab välja selgitada puhastusprotsessi efektiivsust ja reoainete toimet mikroorganismide tegevusele aeratsiooni basseinis.

Käesolevas töös on vaadeldud molekulaarse hapniku kui ühe peamise substraadi tarbimise kineetikat puhastusseadme aktiivmuda basseinis kulgevates mitmesubstraadilistes biokeemilistes protsessides. On uuritud aktiivmuda hapnikutarbe protsessi reovee lisamiseta, et määrata puhastusseadme biokeemiliste reaktsioonide foonilist protsessi. Töö teostati muda pideval segamisel õhu juurdepääsuta lame-dapõhjalises kahe kaelaga kolvis mahuga 0,75 liitrit ning temperatuuridel ($17,6 \pm 0,5$).°C. Aktiivmuda küllastati hapnikuga õhu läbijuhtimise teel ning saavutatud hapniku lähtekontsentratsioonid olid vahemikus 5 - 9 mg/l, mis iseloomustas kasutatud muda aktiivsust. Hapniku kontsentratsiooni mõõtmiseks mudas kasutati elektrokeemilist termokompensatsiooniga hapnikumõõturit, mille inerts katsetulemuste töötlemisel ei arvestatud. Mõõtmistel kasutati numbrilise näiduga voltmeetrit \dot{U} 301 (lahutusvõime 1 $\mu\text{g O}_2/\text{l}$) ning tulemused edastati andmetötluseks IBM arvutile. Muda hapnikutarvet iseloomustati kiiruse kaudu ($\text{mg O}_2/\text{l} \times \text{min}$) ning antud töös mõõdetud kiirused olid 0,04 - 0,1 $\text{mg/l} \times \text{min}$. Uuriti samuti mudade hapnikutarbe karakteristikute püsivust ajas.

Töös on esitatud Kohtla-Järve puhastusseadme aktiivmuda uurimise eksperimentaalsed tulemused ja lähendusmudel hapnikutarbe protsessi kirjeldamiseks. Käesolevas töös määrati hapnikutarbe kiiruskonstandi väärtused aktiivmudale substraate lisamata (nn. aktiivmuda omatarve). Saadud tulemused näitavad, et uuritud mudal esineb kaks erinevat hapnikutarbe mehhanismi, mida iseloomustavad hapnikutarbe reaktsiooni erinevad kiiruskonstantide väärtused.

Toodud meetodikat saab kasutada reoveepuhastite aktiivmudade võrdleval hindamisel, aga samuti reovete mõju uurimisel biokeemilistele reaktsioonidele mudas. Käesolevas töös kasutatud meetodika aktiivmudade hapnikutarbe kiiruse määramiseks on kasutatav ka mudade iseloomustamisel vastavalt hapnikutarbe inhibeerimise testi kriteeriumidele (ISO 8192).

KINETICS OF OXYGEN CONSUMPTION OF ACTIVATED SLUDGE

K. Hellat, J. Slet, A. Maširin, T. Tenno
Institute of Physical Chemistry, University of Tartu

The study of metabolism kinetics of substrates in activated sludge of water treatment plant has importance in explanation of effectiveness of treatment process and influence of polluting compounds on it. The role of molecular oxygen which is one of the main substrates in the multisubstrate biochemical process going on in bioreactors was studied. For evaluation of the basic process of oxygen consumption by micro-organisms in activated sludge there was neither additional substrate nor oxygen given to the sludge during the experiment.

The experiment was carried out by continuous stirring of the sludge in 0,75 litre bulb at temperatures of sludge ($17,6 \pm 0,5$) °C to follow the temperature regime at the treatment plant. The sludge was saturated with oxygen by bubbling air through it for 5 - 10 minutes. Starting concentrations of oxygen were between 5 - 9 mg/l which value was depending on the quality of activated sludge i.e. on the activity of micro-organisms in the sludge.

For oxygen concentration measurements in the bulb the electrochemical oxygen probe with thermo-compensation unit was used. The response time at continuous measurements was negligible and therefore not taken into consideration at the data management. The output signals of the oxygen probe were registered by the numerical voltmeter Û 301 which was connected to the IBM computer for saving the data and following data management.

The oxygen consumption of the activated sludge was characterised by the consumption rate and in the experiments it was in the region 0,04 - 0,1 mg O₂/l × min. The stability of oxygen consumption processes was also investigated.

In this study experimental data of investigation of activated sludge from Kohtla-Järve treatment plant are presented with an approximated mathematical model for describing the oxygen consumption process in the sludge. Regarding to the calculated data two different mechanisms of oxygen consumption process in sludge can be expected which both could be characterised by different kinetic constant values for the oxygen consumption summarised equation.

Present method could be used at the comparison of activated sludge's from different treatment plants and also by determination of the effect of several sewage's to the biochemical reactions in the sludge. When carrying out the ecotoxicological test on the inhibition of the oxygen consumption with activated sludge (ISO Standard 8192), then the consumption rate could be determined also using the method described in this study for finding acceptable sludge according to the ISO standard requirements.

AJALOOLISED LUBIMÖRDID: KOOSTIS, OMADUSED JA ANALÜÜSIMEETODID

H. Helves, L. Piiri, K. Utsal, K. Kõrge, T. Ilomets
Orgaanilise keemia instituut, Tartu Ülikool

20. sajandi lõpul pööratakse üha rohkem tähelepanu keskkonna ja muinsuste kaitsele ning uurimisele, rakendades järjest keerulisemaid analüüsimeetodeid. Üheks huvitavaks valdkonnaks on vanade materjalide ja tehnoloogiate uurimine, mis omab nii teoreetilist kui ka rakenduslikku tähtsust, kuna restaureerimises kehtib keemias hästi tuntud põhimõte – sarnane armastab sarnast [1].

Eelmise sajandi lõpust algas tsemendi ülemaailmne võidukäik. Unustati vana ja sajandite proovile vastu pidanud lubimördi tehnoloogia. Arusaamatuks jäi aga paljude vanade ehitiste suurepärane püsivus. Juba 1920. aastatest on teada ajalooliste ehitiste lubimörtide süstemaatilise uurimise katseid. Laiema ulatuse on need saanud aga viimasel aastakümnel [2]. Kuna ajalooliste ehitiste korral on igaüks neist eriline nii kasutatud kohaliku materjali kui ka ehitusmeistri käekirja tõttu, vajab iga objekt eraldi uurimist. Uuringute tulemusena on leitud, et lubimördil on tegelikult palju eeliseid tsementmördi ees ja soovitatud selle uut laiemat kasutuselevõttu [3].

Alates 1993. a. on TÜ Orgaanilise keemia instituudi ennistamislaboris uuritud ajaloolisi lubimörte. Mördiproovid võeti põhiliselt Tartu Jaani kirikust, aga ka teistest Tartu ja Tallinna ehitismälestistest ja arheoloogiaobjektidest. Uuritud mördiproovide arv läheneb sajale.

Analüüsi keemilises osas määrati mördi vees lahustuvate soolade, happes lahustumatu osa, lahustunud Ca ja Mg ning vabanenud CO₂ hulk. Valguliste lisandite esinemist kontrolliti nihüdriniprooviga. Vees lahustuvaid sooli määrati tõestusreaktsioonide, ioonkromatograafia ja NO₃-selektiivse elektroodi abil. Termilise analüüsi poolelt kasutati astmelist kuumutamist ja diferentsiaaltermograafiat. Veel kasutati röntgendifraktsioonanalüüsi, SEM mikrofotosid ja mikroanalüüsi. Määrati mördi veeimavust, poorsust ja tihedust. Happes lahustumatu osa granulomeetristil jaotust uuriti sõelade komplekti abil.

Kõige ilmekamaks mördi analüüsi meetodiks osutus diferentsiaaltermograafia, mille abil eristusid muude näitajate poolest sarnased mördid. Röntgendifraktsioonanalüüs on oluline täiteainest ja sideainest pärineva karbonaatse osa eristamisel – kuna Mg(OH)₂ ei karboneeru, on mördis olev dolomiit terrigeenne. Vahel erinesid difraktomeetristilised andmed oluliselt muudel meetoditel saavutatutest. Seda võis põhjustatada röntgenamorfse faasi esinemine või ebapiisav tundlikkus. SEM mikroanalüüs näitab, et mördis esinevad eraldiasetsevad Ca- ja Mg-rikkad alad. Erinevad sideaine faasid on näha ka mikrofotodelt. Kasutatud analüütiliste meetodite usalduspiire selgitati paralleelkatsete abil.

Kirjandus

1. S. Wisser, K. Kraus, D. Knöfel, *Proc. of the VIth Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Poland, 1988, 484-491.
2. R. Nöller, *Schäden an Ziegelbauten und ihre Behebung; Baupraxis+ Dokumentation Bd.4. – Ehingen bei Böblingen: Expert-Verlag 1992.*
3. I. E. Lindqvist, B. Schonenborg, M. Sandstroem, K. Sandin, E. Sidman, *Proc. Int. Conf. Cem. Microsc.*, 1994, 16th, 306-322.

HISTORIC LIME MORTARS: COMPOSITION, PROPERTIES AND ANALYTICAL METHODS

H. Helves, L. Piiri, K. Utsal, K. Kõrge, T. Ilomets
Institute of Organic Chemistry, University of Tartu

A lot of attention is paid to the environmental and cultural heritage problems at the end of 20th century. Intensive scientific research is carried out in this field. Among others, there is one interesting area to study – historic materials and technologies. For restoration works it is important both from a theoretical and practical (compatibility) point of view [1].

After the beginning of the "cement age," old lime mortar technology was forgotten. In contrast, an intriguing question – why ancient buildings mostly have such good resistance – became more and more important. From the 1920s systematic examinations of lime mortars have been performed, becoming really intense during the last decade [2]. One reason for this is the interest in the application of lime mortar that become wider again because of its revealed good characteristics [3].

Since 1993, an investigation of historic lime mortars has been carried out in the laboratory of conservation chemistry of the Institute of Organic Chemistry, University of Tartu. Mortar samples were mostly obtained from Tartu Jaani (St. John's) church (13th century), but also from several historical buildings and archaeological excavations from Tartu and Tallinn. The total number of performed mortar analyses reaches up to one hundred.

By chemical methods of analysis the amount of water soluble fraction, acid insoluble portion, solubilized Ca and Mg and eliminated CO₂ were estimated. For the determination of proteinic additives in mortar, ninhydrin tests were performed. Water soluble salts were specified by the chemical tests and ion chromatography. Acid insoluble fractions were examined by sieve analysis. Thermal analysis was performed stepwise, and by differential thermographic methods. X-ray diffraction spectra, SEM micrographs and X-ray microanalysis were applied. Water absorption, porosity and density were also determined.

The most illustrative method for characterization is DTA, that curves may serve as "fingerprints" of mortars. X-ray diffraction analysis is important for making differences between carbonates from lime and sand origin. Because of the lack of carbonation of Mg(OH)₂, dolomite found in mortar is clearly terrigenous. Sometimes the results of X-ray diffraction analysis differed significantly from data obtained by other methods. This may be caused by the occurrence of a non-crystal phase or by insufficient sensitivity. X-ray microanalysis indicates different Ca- and Mg-rich areas in mortars. SEM-images exhibit different phases of binder as well. By running parallel determinations, confidence limits of applied methods were evaluated.

References

1. S. Wisser, K. Kraus, D. Knöfel, *Proc. of the VIth Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Poland, 1988, 484-491.
2. R. Nöller, *Schäden an Ziegelbauten und ihre Behebung; Baupraxis+ Dokumentation Bd.4. – Ehingen bei Böblingen: Expert-Verlag 1992.*
3. I. E. Lindqvist, B. Schonenborg, M. Sandstroem, K. Sandin, E. Sidman, *Proc. Int. Conf. Cem. Microsc.*, 1994, 16th, 306-322.

MONOTERALISED POOLJUHTPULBRID PÄIKESEENERGEETIKALE

J. Hiie, M. Altosaar, M. Krunks, E. Mellikov
Tallinna Tehnika Ülikool

Tavaliselt kasvatatakse pooljuhtkristalle temperatuuri, rõhu, ruumi, elektrivälja ja ainete kontsentratsioonide gradiendis. Kui kasvukorralduses muuta need gradiendid nulliks, jääb alles siiski mitu faktorit, mis viivad peeneteralise aine ümberkristalliseerumisele. Üheks olulisemaks neist on pinnaenergia kristalli massi kohta, olles suurematel teradel väiksem ja väiksematel suurem. Seega püsivas keskkonnas suuremad kristallid kasvavad väiksemate arvel ja omandavad sarnase kuju ning suuruse. Saadud pooljuhtpulbreid nimetatakse monoteralesteks. Ühendades terad vaiguga üheterapaksuseks kihiks nii, et kristallide vastaspooled on elektrivälja rakendamiseks vabad, saadakse monoterakiht. Kaetuna metallektroodiga ühelt poolt ja heterosiirde ning läbipaistva elektroodiga teiselt poolt, toimib monoterakiht kui foto-volt-generaator. Heterosiirde asendamisel elektrolüütilahusega tekib monoteriline fotoelektrokeemiline muundur.

Tallinna Tehnikaülikooli pooljuhtmaterjalide õppetoolis on uuritud CdS, CdSe, CdTe ja nende tahkete lahuste, aga ka kolmikühendite CuInSe_2 , CuInS_2 monoterapulbrite saamise võimalusi lähtepulbrite isotermilisel ja isohoorilisel rekristallisatsioonil sulas keskkonnas (CdCl_2 , NaCl, Se, Te). Uuritud süsteemides on kristallide keskmine diameeter (d) kasvuajaga (t) kuupjuursõltuvuses, mis näitab, et sula faasi poolt disperseeritud kristallide kasv toimub materjali ülekandel läbi selle faasi. Kristalli kasvuenergia on läheldane põhiaine lahustumis-($E_{\text{sub}}(\text{L})$) ja difusiooni-energiate summale ($E_{\text{sub}}(\text{D})$) sulas faasis,

$$d \sim (t \text{sup}(1/3) \exp(-((E_{\text{sub}}(\text{L}) + (E_{\text{sub}}(\text{D}))/RT)).$$

Kristallide tasakaalulähedastes tingimustes aeglaselt moodustunud kuju on kontrollitav kasutatava sula faasi keemilise loomuse ja temperatuuriga. Saadavad pulbri-osakesed on struktuurilt täiuslikud monokristallid ja nende maksimaalsed mõõdud ei ületa millimeetrit.

Kristallide eletrijuhtivus ja selle tüüp kujundatakse komponentide aururõhkude ning lisanditega nagu halogeenid, vask ja naatrium. Mõõdukatel lisandkontsentratsioonidel ($10 \text{sup}(16)$ - $10 \text{sup}(18)$ $\text{cm} \text{sup}(-3)$) süsteemi lisatud ja kristallivõres lahustunud elektriliselt aktiivse lisandi kontsentratsioonid on võrdelised. CdS ja CdSe elektri-juhtivus on alati elektroonne ja kristallide eritakistust võib kergesti kontrollida väga laiades piirides alates $0,01 \text{ oom} \cdot \text{cm}$ kuni $1 \cdot 10 \text{sup}(11) \text{ oom} \cdot \text{cm}$. Madala eritakistusega (alla $10 \text{ oom} \cdot \text{cm}$) p-tüüpi CdTe ning kolmikühendeid on raske saada tänu defektide tugevale omakompensatsioonile.

On saadud ja uuritud heterosiirdeid süsteemides n-CdS-p-Cu₂S, n-CdS-pCdTe kui võimalikke fotovoltmuundureid.

MONOGRAIN SEMICONDUCTOR POWDERS FOR SOLAR ENERGETICS

J. Hiie, M. Altosaar, M. Krunks, E. Mellikov
Tallinn Technical University

As usual, semiconductor crystal growth is conditioned by temperature, pressure, volume and/or concentration gradients. Even if these factors are turned to zero, there always remain some others, which lead to the recrystallization of disperse phase. The most important of them is the surface energy, being smaller for larger crystals and larger for smaller ones. So the larger crystals grow at the expense of smaller and become uniform by form and size. This semiconductor powder is known as monograin. In a monograin layer the grains of monograin powder are embedded into a plastic sheet of one grain thickness so that the grains protrude from both sides of the sheet. The monograin layer coated with metallic electrode from one side and with heterostructure and transparent electrode from another side acts as a solar battery. Substituting heterostructure by electrolytic solution we will get photoelectrochemical transformer.

The monograin powders on the bases of CdS, CdSe, CdTe and their solid solutions as well as on the ternary compounds as CuInSe_2 and CuInS_2 have been studied at the Chair of Semiconductor Materials Technology of Tallinn Technical University. The monograin powders were produced by the recrystallization in a fused medium (CdCl_2 , NaCl, Se, Te). The median diameter (d) depends on the recrystallization time (t) at the $1/3$ power indicating that the crystals have been dispersed by the fused phase and the growth process has been carried out through the liquid phase transport. The activation energy of crystal growth includes mainly the sum of activation energy of dissolution ($E_{\text{sub(L)}}$) and diffusion ($E_{\text{sub(D)}}$),

$$d \sim (t \exp(-((E_{\text{sub(L)}} + E_{\text{sub(D)}})/RT)))^{1/3}$$

The activation energies for different flux systems were determined. The crystals grow in the equilibrium conditions and their form is controlled by the chemical nature of the fused phase and by the growth temperature. The obtained crystals are perfect monocrystals not larger than one millimeter. The electrical conductivity and conductivity type of recrystallized materials are controlled in the growth process by the overpressure of components and /or by dopants (halogens, copper sodium). The electrical conductivity of CdS and CdSe is easily controllable between $0.01 \text{ } \Omega\text{-cm}$ to $10^{11} \text{ } \Omega\text{-cm}$. Producing of p-type CdTe with high electrical conductivity is complicated due to the selfcompensation of defects. The hetero-structures of CdS- Cu_2S and CdS-CdTe have been prepared and studied.

GAASIFAASILISE HOMOLÜÜSI KIIRUSKONSTANTIDE PROGNOOS KASUTADES KVANTITATIIVSETE STRUKTUUR - AKTIIVSUS SÖLTUVUSTE (QSAR) UURIMISMETOODIKAT

R. Hiob

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Tartu Ülikoolis koostöös Florida Ülikooliga loodud CODESSA (C**OM**prehensive **D**Escriptors for **S**tatistical and **S**tructural **A**nalysis) arvutiprogrammi/1/ abil on saadud kvantitatiivsed struktuur - omadus sõltuvused terve rea füüsikalise-keemiliste omaduste jaoks viite [1] autorite ja teiste poolt.

Teiselt poolt on uuritud küllalt üldise arvutusmeetodi arendamist ja parametri-seerimist formaal-korrelatsioonilise lähenemise alusel gaasifaasilise homolüüsi reaktsiooni monomolekulaarsete (kõrgrõhu piiri) kiiruskonstantide jaoks ning on loodud vastav arvutusprogramm [2].

CODESSA rakendamine võimaldab otsida korrelatsioone fundamentaalsematest struktuuri parameetritest, sest kasutatakse suuri molekulaarsete deskriptorite andmebaase. Viimased on saadud peamiselt AM1 või PM3 parametrisatsioonidel põhinevatel MOPAC või AMPAC arvutustest.

Kasutades QSAR metoodikat CODESSA programmi abil uuriti 58 $X_1X_2X_3C$ - CH_3 tüüpi ühendi $X_1X_2X_3C^*$ ja *CH_3 vabadeks radikaalideks homolüüsi kiiruskonstantide logaritmid ($T=1047$ K, eksperimentide keskmine) sõltuvust struktuurist. Kuueparameetiline korrelatsioon kirjeldab $\log k(1047)$ väärtusi 57 ühendi jaoks, $R^2 = 0.9250$ ja $s^2 = 0.1041$. 4- ja 5-parameetrilised korrelatsioonid on vähem täpsed, kuid parameetrid on samad eelneva 6 hulgast. Need 4, 5 või 6 deskriptorit leiab programm automaatselt 986 deskriptori hulgast, mis iseloomustavad lähteühendeid $X_1X_2X_3CCH_3$,produkte $X_1X_2X_3C^*$, *CH_3 ja C - C sidet.

Autor avaldab tänu Eesti Teadusfondile selle uurimuse rahalise toetamise eest.

Kirjandus

1. A. R. Katritzky, V. S. Lobanov, and M. Karelson, "CODESSA: Reference Manual", University of Florida, 1994.
2. V. A. Palm and R. J. Hiob, *Org. React.*, 1986, **24**, 412-439.

PREDICTION OF RATE CONSTANTS OF THE GAS PHASE HOMOLYSIS USING A QUANTITATIVE STRUCTURE - ACTIVITY RELATIONSHIP (QSAR) APPROACH

R. Hiob

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

Using CODESSA (Comprehensive DEscriptors for Statistical and Structural Analysis), the program produced by joint efforts of University of Tartu and University of Florida [1], the quantitative structure - property relationships for some physical and chemical properties have been obtained by authors of ref. [1] and others.

On the other hand, the development and parametrization of the general enough calculation method on the ground of the formal correlational approach is investigated for the unimolecular (high pressure limit) rate constants of the gas phase homolysis reactions and corresponding computational program is designed [2].

Application of the CODESSA approach enables searching correlations on more fundamental structural parameters because large databases of molecular descriptors are used. The last ones are mainly generated from either MOPAC or AMPAC calculations based on AM1 or PM3 parametrization.

A QSAR study, involving the use of CODESSA for kinetic data, is performed for the logarithms of the rate constants at $T=1047$ K (mean value of experimental temperatures) for 58 structures of compounds $X_1X_2X_3C - CH_3$ homolyzing and forming $X_1X_2X_3C\cdot$ and $\cdot CH_3$ free radicals. A six-parameter equation with $R^2=0.9250$ and $s^2=0.1041$ describes $\log k(1047)$ for 57 compounds. The correlations with 4 and 5 parameters are less precise but the parameters are same from above six descriptors. These 4, 5 or 6 descriptors have been chosen automatically from total number of 986 characterizing reagents $X_1X_2X_3CCH_3$, products $X_1X_2X_3C\cdot$, $\cdot CH_3$ and C - C bond.

The author gratefully acknowledges the financial support of this research by the Estonian Science Foundation.

References

1. A. R. Katritzky, V. S. Lobanov, and M. Karelson, "CODESSA: Reference Manual", University of Florida, 1994.
2. V. A. Palm and R. J. Hiob, *Org. React.*, 1986, **24**, 412-439.

KEMOMEETRILINE HINNANG RASKMETALLIDE SISALDUSELE MULDADES

H. Hõdrejärv

Tallinna Tehnikaülikool

Käesolevaga esitatakse multivariantsete kemomeetriliste meetodite rakendusi raskmetallide staatuse uurimiseks muldades. Uurimise all on Pb, Cu, Mn ja Zn sisaldused, nende lahustuvus ja bioomastatavus kahe piirkonna metsa- ja põllumuldades. Mullaproovid koguti EPÜ töörühma poolt ja analüüsiti põhielementide osas. Mikroelementide sisaldused on määratud TTÜ keskkonnaanalüütika töörühma poolt. Mihkli metsamullast (AM) ja põllumullast (AP) ning Kaarma metsamullast (BM) ja Inju põllumullast (BP) oli kogutud igast ühest 6 - 7 mullaproovi 60-90cm sügavuseni ulatuvast mullaprofiilist. Arvutustel lähtuti andmemaatriksitest, milledes "objektideks" olid muldade horisonidid ja "omadusteks" olid raskmetallide üldsisaldused (t), lahustuvad osad, %, bioomastatavad osad, %, ning mulla pH(KCl), mulla orgaanilise osa sisaldus, C % ja mulla horisoni keskmine sügavus (D,cm). Põhiliste andmetöötluse meetoditena rakendati peakomponentide ja klassikalise faktoranalüüsi arvuti programmi-paketi STATGRAPHICS abil.

Klassikalist faktoranalüüsi kasutati andmetest täiendava ja tihendatud informatsiooni saamiseks. Mulla omaduste vaheliste seoste alusel arvutati faktorid, kusjuures parimad tulemused saadi kasutades faktorite ortogonaalset pööramist Varimax meetodil. Mullaprofiilide omaduste iseloomustamiseks kasutati kahte esimest faktorit, mis üldiselt esindavad keskmiselt 90% andmetes peituvast teabest. Näiteks plii ja mulla orgaanilisel osal on Mihklis kõrged positiivsed faktorikaalud, Virumaal on plii aga seotud pH väärtusega. Samasugused on ka mangaani ja tsingi suhted pH-ga. Vask on Virumaal tugevas korrelatsioonis orgaanilise ainega mullas.

Peakomponentide meetodil kasutati samuti võimalust esitada andmetes peituvat teavet kahe peakomponendi kaudu (70-90%teabest) ehk graafiliselt kahemõõtmelises süsteemis. Selliselt lihtsustatud süsteemis peegelduvad nii omaduste kui omaduste ja objektide omavahelised suhted. Järgnevalt on esitatud iga nelja mulla jaoks esimese peakomponendi mudel, milles omaduste +/- märgiga kordajad näitavad muutujate osakaalu ja omavahelist sarnasust uuritud muldades.

AM: $0.37pH - 0.36C - 0.32Pbt + 0.04Pbs - 0.35Pbb - 0.24Cut - 0.36Mnt - 0.37Znt + 0.42D$

AP: $0.18pH - 0.45C - 0.30Pbt - 0.37Pbs - 0.35Pbb + 0.28Cut - 0.36Mnt - 0.09Znt + 0.45D$

BM: $0.29pH - 0.39C + 0.35Pbt - 0.39Pbs - 0.40Pbb - 0.38Cut + 0.07Mnt - 0.02Znt + 0.42D$

BP: $0.45pH - 0.29C + 0.25Pbt + 0.41Pbs + 0.41Pbb - 0.33Cu - 0.05Mnt + 0.01Znt + 0.45D$

Mudelitest nähtub, et mulla pH, orgaanilise aine sisaldus ja horisoni sügavus omava kõikides muldades ligikaudu võrdseid kaalusid. Plii, mangaan ja tsink on korrelatsioonis orgaanilise sisaldusega Mihklis (A). Vask on positiivses seoses orgaanilise aine sisaldusega ja plii pH-ga Virumaal (B). Plii lahustuv (Pbs) ja bioomastatav (Pbb) osa on seotud mulla orgaanilise osaga (AM,AP,BM) või pH-ga.

Keemiline analüüs ühendatuna multivariantse andmetöötlusega on võimeline iseloomustama kvantitatiivselt metallide staatust mullas ja võib aidata lahendada muldade saastumise probleeme.

HEMOMETRICAL LOOK AT THE HEAVY METALS IN SOILS

H. Hödrejäv
Tallinn Technical University

This study was carried out to use the multivariate numerical methods for the description of the HM distribution in soil depth profiles. The concentrations of lead, copper, manganese and zinc and the soluble and bioavailable parts were determined by AAS method and sequential extraction speciation in TTU. Four different soils were collected and analysed for the main components by a workgroup of EAU. From each soil 6 - 7 horizons were separated down to the C-horizon (60 - 90cm). Four data matrices were composed, where rows were horizons of soils from Pärnumaa, Mihkli (forest AM, field AP) and Virumaa, Kaarma (forest BM) and Inju (field BP). As the columns in the matrices were the "features": the total concentrations of metals (t), the soluble parts (s), the bioavailable parts (b), soil pH, organic matter of soil, C% and the average depth of the soil horizons (D,cm). The computing of the data was carried out by the programme STATGRAPHICS.

Classical factor analysis (FA) was carried out to identify not directly observable dimensions of the data set. The factor matrix transformation based on an orthogonal Varimax rotation and the two first factors, which explain in average 90% of the variance, were used. Positive correlation of lead with organic matter in the soils of Mihkli is represented by their high factor loadings. Lead as well as Mn and Zn, are correlated with the pH-value in Virumaa. Copper in the soils of Virumaa is strongly correlated with organic matter.

Principal component (PC) analysis was also carried out to detect elemental patterns of the soil horizons and to complete FA. The reduced solution of the PC analysis consists in two components, which explain 79 - 98% of the variance of the data sets of the investigated soils. These two components are used to have biplots, which reflect the relationships between the features as well as between the features and soil horizons. The weights of each features, which form, for example, the first component are shown in the next models

AM: $0.37\text{pH}-0.36\text{C}-0.32\text{Pbt}+0.04\text{Pbs}-0.35\text{Pbb}-0.24\text{Cut}-0.36\text{Mnt}-0.37\text{Znt}+0.42\text{D}$

AP: $0.18\text{pH}-0.45\text{C}-0.30\text{Pbt}-0.37\text{Pbs}-0.35\text{Pbb}+0.28\text{Cut}-0.36\text{Mnt}-0.09\text{Znt}+0.45\text{D}$

BM: $0.29\text{pH}-0.39\text{C}+0.35\text{Pbt}-0.39\text{Pbs}-0.40\text{Pbb}-0.38\text{Cut}+0.07\text{Mnt}-0.02\text{Zn}+0.42\text{D}$

BP: $0.45\text{pH}-0.29\text{C}+0.25\text{Pbt}+0.41\text{Pbs}+0.41\text{Pbb}-0.33\text{Cu}-0.05\text{Mnt}+0.01\text{Zn}+0.45\text{D}$

Some conclusions can be drawn on the basis of these models. The value of soil pH, organic matter and horizon depth are almost equally weighed in all four soils. Lead, manganese and zinc are related to organic matter of soil in Mihkli. Copper has the positive relationship to organic matter and lead to pH-value in Virumaa. The soluble and bioavailable parts of lead are mostly related to organic part of the soil.

The analytical procedure, in connection with multivariate data analysis characterise the metal status in soil and can help to detect the pollution phenomenon of soils.

KLOORORGAANILISTE PESTITSIIDIDE JÄÄKIDE ANALÜÜS MULTIMEETODIL MODIFITSEERITUD GAASIKROMATOGRAAFIGA

K. Ilmoja, H. Uus, P. Laumann, V. Pihl
Tartu Tervisekaitsetalitus, Tartu Ülikool

Kloororgaaniliste pestitsiidide määramisel kasutati proovide ekstraheerimist orgaanilise solvendiga, kolonnkromatograafilist puhastamist Florisil-kolonniga ning gaaskromatograafilist analüüsi modifitseeritud gaaskromatograafil Chrom-5.

Puu- ja juurvilja ning madala rasvasisaldusega kuivade produktide proovide analüüsil kasutati pestitsiidide väljaekstraheerimiseks atsetooni, kõrge rasvasisaldusega proovide puhul heksaani. Segavate lisandite eemaldamiseks kasutati puhastamist:

1) jaotamist orgaaniliste lahustite vahel: atsetoon→diklorometaan (puu- ja juurviljade ning madala rasvasisaldusega proovide korral); heksaan→atsetonitriil (kõrge rasvasisaldusega proovide korral),

2) kolonnkromatograafilist puhastamist Florisil-kolonniga.

Gaaskromatograafiline analüüs teostati modifitseeritud gaaskromatograafil Chrom-5, milles oli ühise aurusti-joajagajaga ühendatud kaks erineva polaarsusega kapillaarkoloni SE-30 ja OV-225. Aparaaadi leekionisatsioonidetektorid olid asendatud Eesti TA spetsiaalses konstrueerimisbüroos konstrueeritud elektronhaardedetektoritega. Kandevegaasina ja detektori läbipuhkegaasina kasutati lämmastikku. Kromatogrammide registreerimiseks kasutati kaherealist isekirjutajat. Sellise süsteemi rakendamine tõstis paljukomponendiliste segude lahutamise efektiivsust ja erinevate pestitsiidide identifitseerimise kindlust.

Antud meetodit kasutades õnnestus korraga lahutada 16 erinevat kloororgaanilist ühendit: heksakloortsükloheksaani α, β, γ -isomeerid; DDT erinevad isomeerid ja nende metaboliidid; kloortaloniil; dikofool; heksakloorbenseen; heptakloorepoksiid; α , β -endosulfaan ja vinklosoliin. Määrati loetletud ühendite retensiooniajad SE-30 ja OV-225 kapillaarkolonniga lahutamisel, minimaalselt määratavad hulgad, väljatulekud standardpreparaatide lisamisel proovidele. Minimaalselt määratavaks hulgaks on erinevatel pestitsiididel 0,001-0,005 mg/kg, standardpreparaatide lisamisel proovidele saadi väljatulek erinevate ühendite puhul 70-110 %.

Analüüsi õigsuse kontrolliks viidi läbi Saksamaalt saadud Ehrenstoferi firma referentproovi (kartulipulber) analüüs, mille tulemusena saadi erinevate pestitsiidide sisaldused vahemikus 70-110 %.

MULTIRESIDUE METHOD FOR DETERMINATION OF CHLORINATED PESTICIDES USING MODIFIED GAS-CHROMATOGRAPH

K. Ilmoja, H. Uus, P. Laumann, V. Pihl
Tartu Public Health Service, Tartu University

For determination of residues of chlorinated pesticides extraction with organic solvent, cleanup with Florisil column and gas-chromatographic determination with modified gas/chomatograph Chrom-5 was carried out.

For extraction acetone in case of fruit, vegetable and dry low-fat samples and hexane in case of fatty samples was used. Additional cleanup contained:

1) partitioning between organic solvents: acetone→dichlorometane (in case of fruit, vegetable and dry low-fat samples) and hexane→acetonitrile (in case of fatty samples),

2) column-chromatographic cleanup with Florisil column.

Gas-chromatographic determination was carried out on modified gas-chromatograph Chrom-5, where spit-mode injector was connected with two capillary columns (SE-30 and OV-225) with different polarity. Flame ionization detectors were replaced with electron capture detectors, made in special construction bureau of TA. Nitrogen was used as carrier and make-up gas. The chromatograms were registred with two-line recorder. Using that kind of apparatus the effect of separation and identification rate of various pesticides was increased.

Using described method 16 different pesticides: α, β, γ -hexachlorohexane; various isomers of DDT and their metabolites; chlorthalonil; dicofol; hexachlorobenzene; heptachlorepokside; α, β -endosulfane and vinclosoline were separated at the same time. Retention times for these pesticides were determined both for SE-30 and OV-225 columns; lowest detemined concentrationes and recoveries for samples, fortified with standard pesticide solutions.

Lowest determined concentrations for various pesticides were 0,001-0,005 mg/kg and recoveries for fortified samples vary at 70-110 % for different pesticides. To confirm accuracy of analyses an analyse of the referent sample (potato flour) from the Ehrenstofer firm in Germany was carried out, the amount of pesticides discovered was 70-110 % for various compounds.

BAMBUSROHUST *SASA DESIONENSIS* (FR. ET SAR.) ISOLEERITUD IMMUUNAKTIIVSED POLÜSAHHARIIDID

T. Ilomets¹, G.Raidaru², E. Mõttus³, M. Maser⁴, A. Mõttus⁵

¹Orgaanilise keemia instituut, Tartu Ülikool

²Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

³Ökokeemia labor, EPMÜ

⁴Lastekliinik, Tartu Ülikool

⁵Anatoomia instituut, Tartu Ülikool

Bambusrohi (*Sasa spp.*) on laialt levinud kõrreline taim nii Jaapani saartel kui ka Venemaale kuuluvatel Kuriilidel ja Sahhalinil. Bambusrohu noored kasvud on leidnud kasutamist toidulisandina ja salatites. Taime ekstrakt on levinud Jaapani ja Hiina rahvameditsiinis stimuleeriva teena, seda on kasutatud joogina vähendamaks viirusnakkusi, talle omistatakse vähivastast toimet.

Meie eksperimentide tulemusena õnnestus isoleerida bambusrohust *Sasa desionensis* kaks kõrge vähivastase toimega polüsahhariidset fraktsiooni desioaan C ja desioaan N.

Need saadi esmalt isoleeritud hemitselluloos B fraktsioonist kas sadestamisel Fehlingi lahusega ja järgneva puhastamisega sadestamise ja dialüüsi läbi (desioaan C) või siis hemitselluloosi fraktsioneerimisel DEAE tselluloosil (desioaan N). Mõlemad isoleeritud fraktsioonid omasid kõrget vähivastast aktiivsust. Nendest aktiivsem desioaan N pidurdas katsehiirtel doosides 1 või 4 mg/kg sarkoom 180 kasvu keskmiselt 97 %, kusjuures implanteeritud vähk regresseerus täielikult 60 - 70 % katsehiirtest.

Meie katsetest võib järeldada, et bambusrohu *Sasa desionensis* lehed sisaldavad vähemalt 12,3 % vees lahustuvat hemitselluloosi B. Ca(OH)_2 küllastatud lahusega ekstraheerimine andis väikese polüsahhariidide saagise, 10 % NaOH lahuse korral saadi hemitselluloos B saagisega 12,3 %. Pärast selle kolonnkromatograafilist puhastamist saadud desioaan N sisaldas 0,06 % N. Mõnevõrra väiksema aktiivsusega desioaan C sisaldas 0,12 % N.

IMMUNOACTIVE POLYSACCHARIDES FROM SASA DESIONENSIS (FR. ET SAR)

T. Ilomets¹, G. Raidaru², E. Mõttus³, M. Maser⁴, A. Mõttus⁵

¹ Institute of Organic Chemistry, University of Tartu

² Institute of Chemical Physics, University of Tartu

³ Laboratory of Ecochemistry, Estonian University of Agriculture

⁴ Department of Pediatrics, University of Tartu

⁵ Institute of Anatomy, University of Tartu

Bamboo grass (*Sasa* species) is widely distributed throughout Japan and the southern part of Sakhalin Island. Bamboo grass has many uses in Japan; for example, *Sasa albo-marginata* has been traditionally used for the decoration and wrapping of foodstuff and as an additive to it. Extracts from *Sasa* plants are widely used as stimulating drinks not only in Japan and China but also in Estonia. Water extracts of *Sasa* plants are believed to improve resistance to various viruses and as a cure to some types of cancer.

Two polysaccharide preparations, Desionan C and Desionan N were isolated in our experiments from the leaves of the bamboo grass, *Sasa desionensis* (*Fr. et Sar.*), by fractional precipitation of leaf hemicelluloses B with Fehling's reagent (Desionan C) or by fractionating on DEAE cellulose (Desionan N). Both isolated fractions had strong antitumour effect. Desionan N inhibited the growth of implanted in mice Sarcoma 180 in doses of 1-4 mg/kg on 97 %. Complete regression of tumours was achieved in 60 - 70 % of cases.

Dried and powdered leaves (100g) were steam distilled, extracted repeatedly with boiling ethanol, saturated solution of Ca(OH)_2 , 10 % sodium hydroxide, precipitated with Fehling's reagent (in case of Desionan C) or fractionated on DEAE cellulose (in case of Desionan N). Desionan N consisted of 1.7 % from dried leaves of *Sasa desionensis*.

As seen from our results, wall hemicelluloses of *Sasa desionensis* contain at least 12.3 % water-soluble hemicellulose B. Extraction with Ca(OH)_2 gave a low yield of polysaccharide fraction. Extraction with NaOH was successful, yield of hemicellulose fraction was 12.3 %. High yields and purity of prepared polysaccharide fractions Desionan C (yield 4.5 % from dried leaves) and Desionan N (1.7 %) show, that hemicelluloses from *Sasa desionensis* may serve as a source of immunoactive polysaccharides. Purification by means of Fehling's reagent was effective. The yielded polysaccharide fraction contained only 0.06 % of N to compare with 0.12 % for Desionan C.

SÜNTEETILISTE TOIDUVÄRVIDE MÄÄRAMINE MAIUSTUSTES JA ALKOHOLITA JOOKIDES

M. Ivask, K. Ilmoja, A. Kiis, M. Vaher, K. Hellat, V. Pihl
Tartu Tervisekaitsetalitus, Eesti Põllumajandusülikool, Tartu Ülikool

Sünteesiliste toiduvärvide määramisel eraldatakse esmalt analüüsi segavad ühendid: rasvad ekstraheeritakse heksaaniga, süsihappegaas kuumutamise ja valgud lagundatakse papaiiniga. Lahustunud proovile lisatakse ionpaarreagenti (tetrabutüülammooniumsulfaat e. TBA) fosfaatpuhverlahuses (pH 6,7); proov kontsentreeritakse C₁₈-sorbendil. Värvide elueeritakse kontsentraatorist metanooliga. Värvide identifitseeritakse õhukese kihi kromatograafiat kasutades, kvantitatiivne määramine toimub vedelikkromatograafiliselt.

Proovid kantakse koos standardlahustega kolmele erinevale silikageel- või tselloosplaadile. Elueerimissegude koostised on järgmised: isobutanool, atsetoon, NH₄OH, vesi (25:15:5:5); 1-propanool, etüülatsetaat, vesi (6:1:3); n-butanool, etaanhape, vesi (35:14:1). Erineva polaarsuse ja pH-ga voolutuslahuste kasutamine tagab kõigi värvainete lahutamise.

Vedelikkromatograafilisel analüüsil kasutati spektrofotomeetrist detektorit halogeenlambiga. Kasutati isokraatilist režiimi, kolonniks oli Spherisorb ODS (5 μm), rõhk 150 at, eluendi voolukiirus 0,5 ml/min. Eluendina kasutati metanooli ja TBA ning fosfaatpuhvri segu, värvainete lahutamiseks varieeriti voolutuslahuse metanoolisisaldust ja lainepikkusi.

Nimetus	Metanoolisisaldus eluendis			Lainepikkus		
	50%	54%	65%	480 nm	546 nm	λ _{max} (nm)
Indigokarmiin, E132	+					610 +
Kinoliinkollane, E104						412 +
Tartrasiin, E102	+			+		427
Amarant, E123	+				+	521
Paraoranz, E110	+			+		482
Ponceau 4R, E124	+			+		507
Must 7984, E152		+			+	585
Patentroheline, ES11		+			+	625
Briljantmust PN, E151		+			+	571
Asorubiin, E122			+		+	515
Patentsinine, E131			+		+	639
Erütrosiin, E127			+		+	525
Sinine VRS, E133		+			+	639

Määramispiir ulatub erinevate värvainete puhul 0,05...0,5 mg/kg. Komplekkidele standardaine lisamisel saadi väljatulek 91...100%, suhteline standardhälve oli 0,09.

DETERMINATION OF SYNTHETICAL FOOD COLOURS IN SWEETS AND NON-ALCOHOLIC BEVERAGES

M. Ivask, K. Ilmoja, A. Kiis, M. Vaher, K. Hellat, V. Pihl
*Tartu Public Health Service, Estonian University of Agriculture,
University of Tartu*

The first step in determination of synthetical food colours is removal of disturbing compounds: fats are extracted with hexane, carbon dioxide by heating, proteins are destructed with papaine. Ion pairing reagent tetrabutylammonium sulfate (TBA) in phosphate buffer (pH 6.7) is added to the sample solution; sample is concentrated on C₁₈-sorbent. The colours are eluated from the concentrating column with methanol. Thin layer chromatography is used for identification, quantitative determination is performed by HPLC.

Samples are transferred together with standard solutions onto three silica gel or cellulose plates. Compositions of eluting mixtures are as follows: isobutanol, acetone, ammonium hydroxide, water (25:15:5.5); 1-propanol, ethyl acetate, water (6:1:3), n-butanol, acetic acid, water (35:14:1). Using of mixtures of different polarity and pH ensures separation of the colours.

Spectrofotometric detector with halogen source is used for HPLC analysis. Isocratic eluting is applied, column is Spherisorb ODS (5 μm), pressure is 150 at, flow rate 0.5 ml/min. Mixture of methanol, TBA and phosphate buffer is used for eluting, for separation of colours, methanol contents and detector's wavelength are varied.

Food colour	Methanol contents in eluent			Wavelength		
	50%	54%	65%	480 nm	546 nm	λ_{\max} (nm)
Indigo carmine, E132	+					610 +
Quinoline Yellow, E104						412 +
Tartrazine, E102	+			+		427
Amaranth, E123	+				+	521
Para Orange, E110	+			+		482
Ponceau 4R, E124	+			+		507
Black 7984, E152		+			+	585
Patent Green, ES11		+			+	625
Brilliant Black PN, E151		+			+	571
Azorubine, E122			+		+	515
Patent Blue, E131			+		+	639
Erythrosin, E127			+		+	525
Blue VRS, E133		+			+	639

Determination limit is 0.05...0.5 mg/kg for different colours. Recovery of spiked candy samples is 91...100%, relative standard error of determinations is 0.09.

IOONIDE VÄIKESTE KONTSESTRATSIOONIDE MÄÄRAMINE KASUTADES PROOVI SUURT SISESTUSRUMALA IOONKROMATOGRAAFIAS

J. Ivask, J. Pentchuk

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Ioonkromatograafias saavutatavad avastamiskiirid on tavaliselt vahemikus 0.1 - 1.0 mg/l, sõltudes määratavast ionist ja detekteerimismeetodist. Väiksemad avastamiskiirid on võimalikud, kui kasutada proovi eelkontseentreerimist või suurt doseerimisruumala. Mõlemal meetodil on oma iseloomulikud puudused. Eelkontseentreerimine nõuab lisavarustust ning protseduur sõltub proovi koostisest. Võimalik alternatiiv on proovi suure ruumala sisestamine, kui õnnestub analüüsi tingimusi optimeerides minimeerida süsteemi mõju kiirelt elueeruvate ionide kiikidele.

Käesolevas uurimuses testiti konduktomeetrilise detektori ja 1 ml dosaatori aasaga varustatud ioonkromatograafilist süsteemi eesmärgiga leida optimaalsed tingimused kloriid-, nitraat-, sulfaat-, naatrium-, ammonium-, kaalium-, magneesium- ja kaltsiumioonide määramiseks polaarjääs. Kasutatud ioonkromatograafilist süsteemi testiti pidades silmas järgmisi parameetreid: sisestamisefektid ja nende mõju ionide lahutatuse selektiivsusele ja efektiivsusele ning saavutatavad avastamiskiirid. Tulemused näitavad, et 1 ml proovi sisestamine ei põhjusta nii suuri häireid kromatogrammidele, et need takistaksid ionide analüüsi. Avastamiskiirid arvutati kalibratsioonilahuste kromatogrammide töötlemisandmete põhjal. Kalibratsioonilahused valmistati kontsestratsioonidega, mis vastasid oodatavatele ionide sisaldustele jääproovides. Saavutatud avastamiskiirid olid vahemikus 5 µg/l naatriumioonidel kuni 43 µg/l sulfaatioonidel. Kõikide ionide puhul (v.a. mõnedel juhtudel nitraatioonide jaoks) osutus tundlikkus küllaldaseks, et teostada jääproovide analüüsi.

TRACE ANALYSIS OF IONS BY USE OF LARGE INJECTION VOLUMES IN ION CHROMATOGRAPHY

J. Ivask, J. Pentchuk

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

Detection limits, achieved in ion chromatography, are typically in the range 0.1 - 1.0 ppm, depending on the ion being determined and on the detection method. Lower detection limits are possible if sample preconcentration methods or large injection volumes are employed. Both methods have their characteristic drawbacks. Preconcentration needs extra equipment and the procedure is strongly dependent on the sample composition. Using large injection volume is a possible alternative to sample preconcentration if analysis conditions are optimized to minimize the interference of the large injection peak with the peaks of early eluting ions.

In the present study an ion chromatography system with 1 ml sample loop and conductivity detector was tested to find optimum analysis conditions for the determination of chloride, nitrate, sulfate, sodium, ammonium, potassium, calcium and magnesium ions in polar ice core samples. Used chromatography system was tested in terms of sampling effects, the effects on the ion separation selectivity, efficiency and analysis detection limits. The results demonstrate that injection of 1 ml sample does not cause such baseline instability that is disturbing ions separation selectivity and efficiency. Detection limits were calculated on the basis of calibration data obtained by processing the chromatograms of calibration solutions prepared with concentration ratios chosen to be similar to those in polar ice core. The detection limits (signal-to-noise rates of 3) are in the range 5 ppb for sodium ions to 43 ppb for sulfate ions. For all ions (except in some cases for nitrate ions) satisfactory sensitivity was achieved to perform ice core analyses.

PEAMISTE ANIOONIDE JA KATIOONIDE SISALDUS IDA ANTARKTIKAST KUPPEL B-ST PÄRIT JÄÄPUURSÜDAMIKES

J. Ivask, R. Vaikmäe
Geoloogia Instituut

Antarktikas ja Gröönimaal asuvaid jääkilpe võib vaadelda kui arhiive, kuhu on salvestunud andmed paljude mineviku keskkonnaparameetrite kohta. Soodsatel tingimustel võib polaaraladel sadav lumi firniks ja jääks muutunult säilitada atmosfääris leiduvaid ühendeid esialgses olekus aastatuhandeid. Osa ühenditest haaratakse lumehelvestesse sademete moodustumisel. Märkimisväärne kogus keemilisi ühendeid sadeneb otse lumikatte pinnale. Olulise osa nendest moodustavad ioonilised ühendid, mis on osutunud tähtsaks infoallikaks atmosfääri praeguse koostise väljakujunemist mõjutanud protsesside väljaselgitamisel.

Ioнокromatograafia on osutunud sobivaks meetodiks jääs leiduvate lahustunud ühendite määramiseks. Käesolevas töös määrati kloriid-, nitraat-, sulfaat-, naatrium-, ammonium-, kaalium-, kaltsium- ja magneesiumioonide sisaldus Ida Antarktika jääkilbi Kuppel B jääpuursüdamikus, keskendudes sügavuste vahemikule 406 - 566 m. Jää selles sügavuste vahemikus on moodustunud ligikaudu 10 - 15 tuhat aastat tagasi, s.o. üleminekul jääajast jäävaheaega, ja selle isotoop- ning keemiline koostis peegeldab selles ajavahemikus asetleidnud järske kliimamuutusi. Ioонsete ühendite kontsentratsioonide varieerumist vaadeldud sügavusvahemikus analüüsi lähtudes ioonide vahekorrad ja võimalikust päritolust. Saadud andmeid võrreldi isotoopanalüüside tulemustega ning teiste töögruppide andmetega. Tulemused näitavad, et jää ioonse koostise ioнокromatograafilised analüüsid on kasutatavad minevikus atmosfääri mõjutanud protsesside paremaks mõistmiseks.

MAJOR ANIONS AND CATIONS IN ICE CORE FROM DOME B, EAST ANTARCTICA

J. Ivask, R. Vaikmäe
Institute of Geology

Archives of numerous environmental parameters are recorded in polar ice sheets. Snow, accumulating in polar areas buries atmospheric impurities, which are then preserved for millennia in the ice layers. These impurities are incorporated in snowflakes when precipitation is formed in clouds. Significant amounts of atmospheric trace substances may also deposit directly on the snow surface. Ionic species appear to be useful in tracing sources of impurities which lead to the final composition of atmosphere.

Ion chromatography is a multispecies technique and is well suited for analyses of soluble impurities in ice. In present study concentrations of chloride, nitrate, sulfate, sodium, ammonium, potassium, calcium and magnesium ions were measured in Dome B ice core sections between the depth interval of 406 - 566 m. These sections include the climate change period between the present Holocene interglacial period and the last ice age. Variations of analyzed ionic species concentrations during that time period were discussed in terms of ionic budget and possible sources. The data were compared with those obtained using isotope analyses and with the data of other studies. The results demonstrate that ion chromatographic analysis of ionic content of ice can be used for to improve the understanding the processes that have affected the atmosphere in the past.

TAHKEFAAS-EKSTRAKTSIOONI KASUTAMINE RESORTSINOOLIREA FENOOLIDE KONTSENTREERIMISEKS

I. Johannes, H. Tamvelius

Keemia Instituut

Kukersiitse põlevkivi utmisel tekkivas fenoolvees on 80-90% fenoolidest kahealuselised resortsinoolirea fenoolid (AR). Kõige tundlikuma kolorimeetrilise meetodiga saab määrata kuni 0,1 mg/l AR. Et prognoosida reostuse ohtu pinnavees ja selgitada AR levikut põhjavees või Läänemeres, oleks vaja määrata veel väiksemaid sisaldusi. AR kontsentreerimist nii lahjadest lahustest ei ole varem uuritud. Suurema hüdrofiilsuse tõttu on AR ekstraheeritavus vesilahusest orgaanilistesse lahustitesse ja tahkefaas-ekstrahentidesse (TFE) halvem kui ühealuseliste fenoolide ekstraheeritavus.

Etteandes esitatakse uuringute tulemused AR kontsentreerimise kohta TFE e. nn. padrunitega.

Lahuse maksimaalset mahtu, mille läbivoolutamisel veel kogu lahusesolev sorbaat padrunis kinni peetakse, väljendatakse sõltuvusena

$$V_{\max} = a + b w / C_0, \quad (1)$$

milles

$$a = A G / d C_0, \quad (2)$$

$$b = (1 / k) \ln(C_0 / C - 1), \quad (3)$$

jaotustegur

$$K = A / C_0 \quad (4)$$

ning A on sorbendi dünaamiline mahtuvus, G - sorbendi mass, d - sorbendi puiste-tihedus, C_0 - sorbaadi lähtekontsentratsioon, C - sorbaadi lubatav kontsentratsioon padrunist väljunud lahuses V_{\max} puhul, k - sorptsiooni kiiruskonstant ja w - lahuse mahtkiirus.

Kirjeldatakse võimalust k ja A määramiseks eksperimentaalselt saadud väljumiskõverate abil.

Kasutades väljatöötatud meetodikat, on hinnatud firma VARIAN padrunite ja mõne kromatograafias efektiivseks osutunud sorbendi sobivust AR kontsentreerimisel. Tulemustest järeldub, et juhul kui C_0 on väiksem süsteemile iseloomulikust kriitilisest kontsentratsioonist, langeb edasisel C_0 vähenemisel järsult padruni efektiivsus, ning on oht, et reostust alahinnatakse.

Töö on tehtud Eesti Teadusfondi toetusel. Grandid 1228 ja 1229.

SOLID-PHASE EXTRACTION OF RESORCINOL SERIES PHENOLS

I. Johannes, H. Tamvelius
Institute of Chemistry

In the water formed as a by-product at Baltic oil shale retorting 80-90% of phenolic compounds belong to the dihydric resorcinol series phenols (AR). The most sensitive colorimetric method detects 0.1 mg/l of AR. In the case of lower concentrations of AR, for example to observe their distribution in bottom water or in the Baltic sea, AR should be concentrated. Any information about the concentration of AR in very diluted solutions is not available. Due to the higher electrophility, the partition coefficient for AR at liquid/liquid as well as at solid-phase extraction (SPE) is considered to be smaller than that for monohydric phenols.

The concentration of AR from diluted water solutions by means of SPE was studied.

The maximum volume of a solution at breakthrough point at a suggested value C can be calculated from the correlation

$$V_{\max} = a + b w / C_0, \quad (1)$$

where

$$a = A G / d C_0, \quad (2)$$

$$b = (1/k) \ln(C_0/C - 1), \quad (3)$$

partition coefficient

$$K = A / C_0 \quad (4)$$

and A is dynamic capacity of adsorbent, G - mass of adsorbent, d - density of poured adsorbent layer, C_0 - influent solute concentration, C - solute concentration at breakthrough, k - rate constant, w - flow rate.

A procedure for the estimation of k and A from breakthrough curves is described.

Catriges from Varian Associates as well as some adsorbents for chromatography were evaluated following the method proposed. The results demonstrated that pollution might be underestimated, because the effectiveness of catriges decreased essentially, when C_0 was lower than the characteristic critical concentration of the system.

The study was supported by Estonian Science Foundation. Grants 1228 and 1229.

PÜRIDIINI ADSORPTSIOON VISMUTI MONOKRISTALLI SINGULAARSETEL TAKKUEL

A. Jänes, M. Väärtnõu, K. Lust, E. Lust
Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Uuriti püridiini (PY) adsorptsiooni elektrokeemiliselt poleeritud Bi(111), Bi(001) ja Bi(01 $\bar{1}$) tahkudel uuriti impedantsi-, kronokulonomeetria- ja tsüklilise voltamperomeetriameetodil. Püridiini adsorptsiooniparameetrid arvatati Frumkin—Damaskini adsorptsiooniteooria järgi [1]. Leiti, et PY adsorptsioonikarakteristikud sõltuvad väga oluliselt elektroodi pinna kristallograafilisest struktuurist.

Katoodsete adsorptsiooni—desorptsioonimaksimumide kõrguse ja laiuse põhjal arvatud atraktsioonikoefitsiendi a_k väärtused kasvavad reas Bi(01 $\bar{1}$) < Bi(111) < Bi(001), s.t. tahkude retikulaarse tiheduse vähenedes. Piiriline pindkontsentratsioon Γ_{\max} kasvab reas Bi(01 $\bar{1}$) < Bi(001) < Bi(111), kui tahkude adsorptsiooniline aktiivsus (adsorptsiooni tasakaalu konstant B_m ja Gibbsi vabaenergia ΔG_{ads}^0) väheneb. Võrreldes teiste uuritud orgaaniliste ainete adsorptsiooni parameetritega Bi—elektroodidel [2] on PY korral vähemaktiivse Bi(111) tahu ja teiste tahkude (X) adsorptsioonienergiate erinevus [$(-\Delta G_{\text{ads}}^0)_X - (-\Delta G_{\text{ads}}^0)_{(111)}$] väga suur, mis võib olla tingitud PY molekulide ja Bi(01 $\bar{1}$) ning Bi(001) pindkihi aatomite küllastamata kovalentsete sidemete vahelisest nõrgast spetsiifilisest keemilisest toimest. Atraktsioonikoefitsiendi, Γ_{\max} , maksimaalse adsorptsiooni potentsiaali E_{\max} ja piirilise mahtuvuse C' ilmekalt väljendunud potentsiaalset sõltuvus näitab, et PY molekulide orientatsioon pinnal sõltub oluliselt elektroodi pinnalaengust. Positiivselt ja nõrgalt negatiivselt laetud Bi(001) ning Bi(111) pinnal on PY molekulid asetatud kaldu, kuna eksperimentaalsed Γ_{\max} väärtused on teoreetiliselt arvatud vertikaalsele ($\Gamma_{\max} \approx 6.5 \cdot 10^{-10}$ mol·cm $^{-2}$) ja horisontaalsele ($\Gamma_{\max} \approx 4.6 \cdot 10^{-10}$ mol·cm $^{-2}$) orientatsioonile vastavate Γ_{\max} väärtuste vahemikus. PY molekulid adsorbeeruvad Bi(01 $\bar{1}$) tahul kogu uuritud potentsiaalide vahemikus lapiti, s.t. aromaadne süsinikahel asetseb pinnaga paralleelselt.

Kirjandus

1. B. B. Damaskin, O. A. Petrii and V. V. Batrakov, *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*, Plenum Press, New York—London, 1971.
2. E. Lust, K. Lust, A. Jänes, *Russian J. of Electrochem.*, 1995, **31**, 807.

ADSORPTION OF PYRIDINE ON THE SINGULAR BISMUTH SINGLE CRYSTAL PLANE ELECTRODES

A. Jänes, M. Väärtnõu, K. Lust, E. Lust
Institute of Physical Chemistry, University of Tartu

The adsorption of pyridine (PY) on the electrochemically polished Bi(111), Bi(001) and Bi(01 $\bar{1}$) electrodes was studied by impedance, chronocoulometry and cyclic voltammetry methods. The adsorption parameters of PY were calculated by using Frumkin—Damaskin adsorption theory [1]. As found, the adsorption parameters of PY considerably depend on the crystallographic structure of electrode surface. The values of the attraction coefficient a_k obtained from the height or from the width of the cathodic adsorption—desorption maxima increase in order Bi(01 $\bar{1}$) < Bi(111) < Bi(001), i.e. with the decreasing of the reticular density of planes. The limiting surface concentration Γ_{\max} increases in the sequence of Bi(01 $\bar{1}$) < Bi(001) < Bi(111) as the adsorption activity (B_m and ΔG_{ads}^0) of planes decreases. In comparison with the adsorption data for other organic compounds investigated at Bi electrodes [2], the differences between the adsorption energy for the studied (x) and for the less active Bi(111) face [$(-\Delta G_{\text{ads}}^0)_x - (-\Delta G_{\text{ads}}^0)_{(111)}$] is very large. Therefore, the weak chemical interaction between the adsorbed PY molecules and unsaturated covalent bonds of the Bi(01 $\bar{1}$) and Bi(001) surface atoms is possible. The pronounced dependence of the attractive coefficient a_k , Γ_{\max} , the value of potential of maximum adsorption E_{\max} and the limiting capacity C' on E indicate that the pyridine orientation is influenced strongly by the electrode potential. At a positively or weakly negatively charged surface, the PY molecules at Bi(001) and Bi(111) planes assume a tilted orientation, because the values of Γ_{\max} for these planes are an intermediate between the values theoretically calculated for the vertical ($\Gamma_{\max} \approx 6.5 \cdot 10^{-10}$ mol·cm $^{-2}$) and flat ($\Gamma_{\max} \approx 4.6 \cdot 10^{-10}$ mol·cm $^{-2}$) orientations.

In the case of PY adsorption on Bi(01 $\bar{1}$) in the whole region of potentials investigated the PY molecules adsorb flat with the aromatic ring oriented parallel to the surface.

References

1. B. B. Damaskin, O. A. Petrii and V. V. Batrakov, *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*, Plenum Press, New York—London, 1971.
2. E. Lust, K. Lust, A. Jänes, *Russian J. of Electrochem.*, 1995, **31**, 807.

OKSÜANIOONI MOODUSTUMINE PROTEIINI KINAASIDE A JA C KATALÜÜSIL

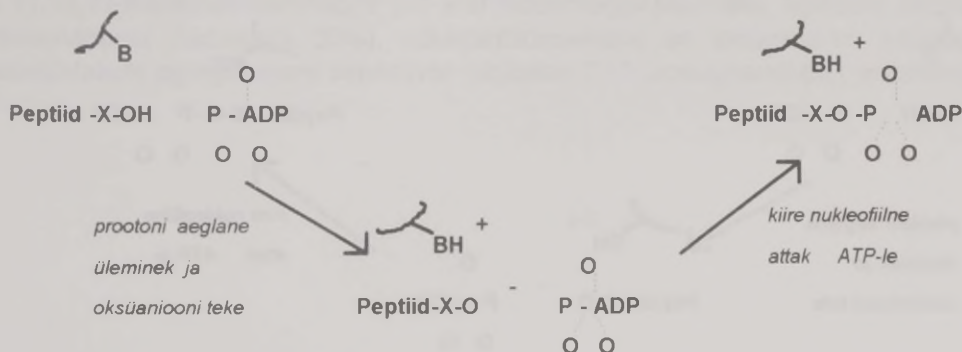
J. Järv

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Proteiini kinaasid A ja C osalevad mitmesuguste bioloogiliste protsesside reguleerimisel, katalüüsides g-fosfaadi ülekannet ATP molekulilt seriini või treoniini jääkidele aktseptorvalgus või peptiidis. Käesolevas töös analüüsiti selle ensüüm-katalüütilise protsessi mehhanismi ning vastava kiirust limiteeriva reaktsioonietapi aktiveeritud oleku võimalikku struktuuri, lähtudes peptiididega seotud aminoalkoholide fosforüleerimise reaktsiooni jaoks saadud kvantitatiivsetest struktuur-aktiivsuse sõltuvustest. Vastavad kineetika andmed on võetud kirjandusest (Y.-G. Kwon, M. Mendelow, D. S. Lawrence, *J. Biol. Chem.*, 1994, 269, 4839-4844; Y.-G. Kwon, M. Mendelow, J. Srinivasan, T. R. Lee, S. Pluskey, A. Salerno, D. S. Lawrence, *J. Biol. Chem.*, 1993, 168, 10713-10716). Nende substraatide struktuur oli:



ja nad sisaldasid mitmesuguseid struktuurifragmente -X_iOH seotuna peptiidide karboksüülsõlmega. Nende substraatide hüdroksüülrühm määratleti kui "reaktsioonitsenter" ja varieeruv osa C(O)NHX_i- määratleti kui "asendusrühm". Korrelatsioonanalüüsil kasutati struktuuriparameetritena induktsioonikonstante s*, Taft'i steerikontakte E_s^o ning konstante p või MR (molekulaarrefraktsioon), millised iseloomustavad asendusrühmade hüdrofoobsust ja "mahukust" ("bulkiness"). Korreleeriti fosforüleerimisreaktsiooni bimolekulaarseid kiiruskonstante k₁₁. Analüüsist ilmselgus, et peale hüdrofoobsuse mõju sõltub reaktsiooni kiirus olulisel määral ka induktsiooniefektist ning vastavad r*-väärtused proteiini kinaasi A ja C jaoks on vastavalt 7.6 ja 4.8. Saadud tulemused viitavad võimalusele, et katalüüsi käigus toimub prootoni üleminek fosforüleeritavalt hüdroksüülrühmalt mingile ensüümi aktiivtsentri aluselisele funktsionaalrühmale ning substraadi molekulist moodustub reaktsiooni-kiirust limiteerivas katalüütilises staadiumis oksüanioon. Selline reaktsiooni mehhanism pakub võimalusi proteiinikinaasidele toimivate uuetüübiliste kovalentsete inhibiitorite loomiseks.



OXYANION FORMATION IN CATALYSIS BY PROTEIN KINASES A AND C

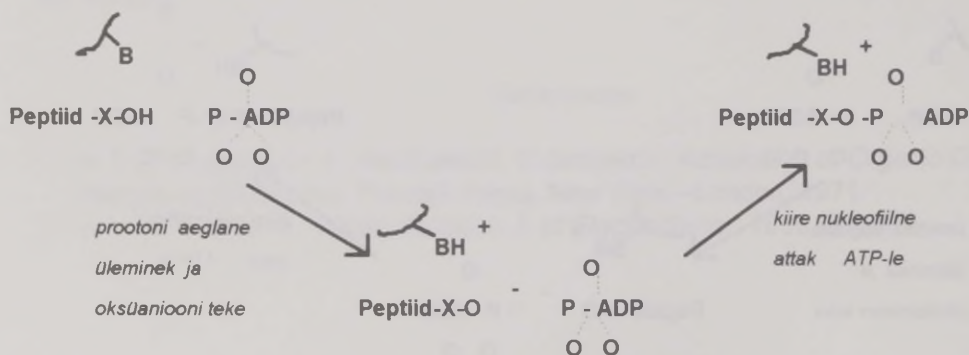
J. Järv

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

Protein kinases A and C participate in regulation of variety of cellular processes, catalysing transfer of the γ -phosphate of ATP to serine (or threonine) residues of the acceptor protein or peptide. In the present study the chemical mechanism of the phosphoryl transfer reaction was analyzed in terms of the transition state structure of the rate-limiting step of the reaction, based on quantitative structure-activity relationships for the kinetic data of phosphorylation of amino alcohols coupled to active-site directed peptides. The kinetic data were published by Y.-G. Kwon, M. Mendelow and D. S. Lawrence (*J. Biol. Chem.*, 1994, 269, 4839-4844) and by Y.-G. Kwon, M. Mendelow, J. Srinivasan, T. R. Lee, S. Pluskey, A. Salerno and D. S. Lawrence (*J. Biol. Chem.*, 1993, 168, 10713-10716). The general structure of these compounds was:



and they contained structurally diverse alcohol residues -X_iOH coupled to the C-terminal part of peptides. The hydroxyl group was defined as the "reaction center" and the structurally diverse part C(O)NHX_i- was defined as the "substituent". The conventional sets of substituent constants, containing inductivity constants s^* , Taft steric constants E_s° and the constants ρ or MR (molecular refractivity), characterizing hydrophobicity and "bulkiness" of substituents, were used in the correlation analysis of the second-order rate constants k_{II} of the enzyme-catalysed phosphorylation reaction. The analysis revealed that besides hydrophobicity the inductive effect is very important in these reactions, characterized by the r^* -values 7.6 for protein kinase A and 4.8 for protein kinase C, respectively. Thus the removal of proton from the phosphorylatable hydroxyl group and the formation of oxyanion on the rate-limiting step of the catalysis were suggested on the basis of these intensity factors r^* . These results may provide novel approaches for the design of covalent inhibitors for protein kinases.



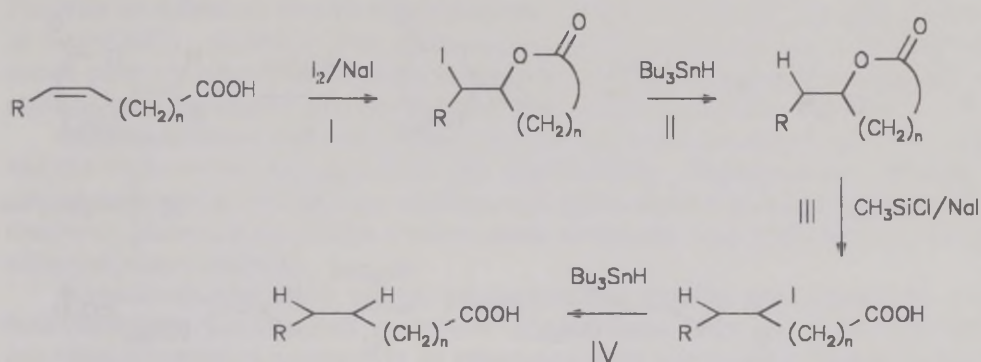
POLÜEENHAPETE γ - JA δ -KAKSIKSIDEMETE SELEKTIIVNE TAANDAMINE

I. Järving², K. Valmsen¹, Ü. Lille¹, M. Lopp¹, T. Pehk², N. Samel^{1*}

¹ Keemia Instituut

² Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut

On teada, et polüeenhapped, mis omavad Z-kaksiksidet 4. või 5. süsiniku juures, moodustavad vesilahustes jood/naatriumjodiid-reagendi toimel jodo-g- ja jodo-d-laktoone. Käesolevas töös pakume välja lihtsa ja efektiivse skeemi D4- ja D5-kaksiksidemete selektiivseks taandamiseks polüeenhapetes. See protsess sisaldab järgmisi etappe: jodolaktooni teke (I), joodi taandamine jodolaktoonis (II), laktooni avamine (III) ja joodi taandamine jodohappes (IV).



R - polüküllastamata alküülahel; n = 2,3

Toodud skeem on eriti kasulik mõnede haruldaste ja hinnaliste looduslike rasvhapete saamiseks odavamatest ja enamlevinud rasvhapetest. Näitena on toodud 8,11,14,17-eikosatetraeenhappe (ω 3-arahhidoonhappe) süntees, lähtudes eikosapentaenhappest (üldsaagis 30%). ω 3-Arahhidoonhape on looduslikuks substraadiks vereliistakute agregatsiooni selektiivse inhibiitori D17-prostaglandiin E₁ biosünteesile.

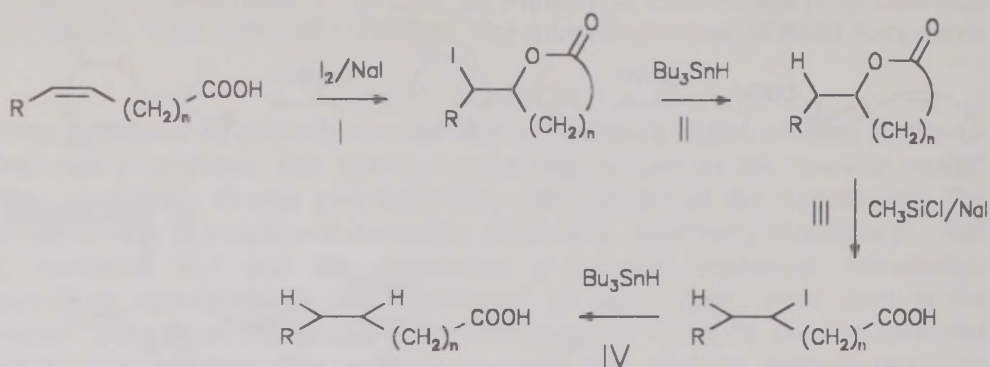
SELECTIVE REDUCTION OF γ - AND δ -DOUBLE BONDS IN POLYUNSATURATED FATTY ACIDS

I. Järving², K. Valmsen¹, Ü. Lille¹, M. Lopp¹, T. Pehk², N. Samel^{1*}

¹ Institute of Chemistry

² Institute of Chemical Physics and Biophysics

It has been demonstrated that polyunsaturated carboxylic acids with D4- or D5-double bonds are converted to corresponding iodo-g- or iodo-d-lactones with iodine/sodium iodide reagent in aqueous solution. Here we report a simple and efficient scheme for selective reduction of D4- or D5-double bonds in polyunsaturated fatty acids. This process involves: iodolactonization of acid (I), reduction of iodine in iodolactone (II), cleavage of lactone (III), and final reduction of iodine in iodoacid (IV).



R - polyunsaturated alkyl chain; $n = 2,3$

The described above scheme is extremely useful for preparation certain rare polyenoic acids from other acids, commercially available. The method is illustrated by the synthesis of (*all-Z*)-8,11,14,17-eicosatetraenoic acid (ω 3 arachidonic acid), which serves as the natural precursor of the biosynthesis of D17-prostaglandin E_1 , a potent selective inhibitor of platelet aggregation. Eicosapentaenoic acid was converted to the target ω 3 arachidonic acid in 30% overall yield.

HETEROTSÜKLITE OLIGOMEERIDE JA POLÜMEERIDE KVANTKEEMILINE ANALÜÜS

T. Jürimäe, M. Strandberg, M. Karelson
Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Orgaanilised heterotsükliised polümeerid pakuvad huvi kui potentsiaalsed elektriliselt juhtivad materjalid. Käesolevas töös uuriti teoreetiliselt nelja tuntud viielülilist heterotsükliit - pürrool, fosfool, tiofeen ja furaan - ning nende oligomeere ahela pikkusega 2, 4, 6 ja 10 ühikrakku, kasutades poolempiirilisi parametrisatsioone PM3 ja AM1. Neid heterotsükliisi oligomeere vaadeldi kahes keemilises vormis. Esimeses neist olid monomeerid omavahel ühendatud 2,2' asenditesse. Teisel juhul olid heterotsükliidid küll ühendatud samamoodi, kuid oksüdatiivselt modifitseeritud (pürrooli ja fosfooli oligomeeridel oli vastavalt N-H ja P-H side homolüütiliselt dissotsieeritud ning tiofeeni ja furaani oligomeeridel eemaldatud üks elektron monomeeriühiku kohta). Teoorias on näidatud, et orbitaalsed energiad $\epsilon(\text{HOMO})$, $\epsilon(\text{LUMO})$ ja keelutsooni laius $\Delta\epsilon = \epsilon(\text{HOMO}) - \epsilon(\text{LUMO})$ ühelt poolt ning oligomeeriahela pikkuse pöördväärtus ($1/n$) teiselt poolt on omavahel lineaarselt sõltuvad. Seetõttu saadi vastavate polümeeride elektroonsed omadused ekstrapoleerides oligomeeride arvatud andmeid.

Modifitseerimata heterotsükliiliste ahelate korral on polümeeri sisemise juhtivuse aluseks elektroonne konjugatsioon piki süsinikahelat. Oksüdatiivselt modifitseeritud polümeeride korral hõlmab aga elektroonselt juhtiv $4n+2$ π -elektron süsteem ka heteroatomit. Järelikult on oodata elektroonsete omaduste ning juhtivuse palju suuremat sõltuvust heteroatomist.

Käesolevas töös uuriti samuti poolempiiriliste PM3 ja AM1 meetodite sobivust heterotsükliiliste polümeeride omaduste arvutamiseks. Pürrooli puhul leiti, et AM1 arvatud energiad ja geomeetria on lähedased PM3 tulemuste ja eksperimentaalsete andmetega. Fosfooli korral aga erinesid nende kahe meetodiga saadud tulemused märgatavalt. PM3 sidemepikkused olid mitmesuguste asendatud fosfoolide korral lähedased eksperimentaalsete tulemustega, samas kui AM1 meetodiga arvatud C-P sidemepikkused olid oluliselt lühemad. Seetõttu valiti edaspidiseks oligomeeride arvutusteks vaid PM3 parametrisatsioon.

Polüfosfooli ja polütiofeeni ekstrapoleeritud keelutsooni laiused leiti olevat madalamad kui vastavalt polüpürrooli ja polüfuraani omad. See tulemus on vastavuses nende polümeeride eksperimentaalsete tulemustega ja seetõttu kinnitab valitud kvantkeemilise meetodi sobivust. Võrreldes polümeeride keelutsooni laiuste arvutatud väärtusi eksperimentaalsete andmetega leiti, et PM3 tulemused on 3-4 eV kõrgemad, kuna meetodis ei ole arvesse võetud korrelatsiooniefekti.

A SEMIEMPIRICAL STUDY OF HETEROCYCLE OLIGOMERS AND POLYMERS

T. Jürimäe, M. Strandberg, M. Karelson
Institute of Chemical Physics, University of Tartu

Organic heterocyclic polymers have been of great interest as potentially effective electrically conductive materials. In this work four common five-membered heterocycles - pyrrole, phosphole, thiophene, and furan - and their oligomers with the chain length of 2, 4, 6, and 10 units have been quantum chemically studied using the semiempirical PM3 and AM1 parametrizations. Two chemical forms of the heterocyclic oligomers have been considered. The first of them has monomer units of the parent heterocycles connected in 2,2' positions. In the second form, the heterocycles have the same connectivity but are oxidatively modified. (the oligomers of pyrrole and phosphole with the homolytically dissociated N-H bond and P-H bond, respectively, and the oligomers of thiophene and furan with one electron removed per monomer unit). Due to the linear relationship between orbital energies $\epsilon(\text{HOMO})$, $\epsilon(\text{LUMO})$ and the bandgap $\Delta\epsilon = \epsilon(\text{HOMO}) - \epsilon(\text{LUMO})$, on the one hand, and the reciprocal of the oligomer chain length ($1/n$), on the other hand, the electronic properties of the respective polymers were extrapolated from the oligomer data.

In the case of nonmodified heterocyclic chains, the electronic conjugation along the carbon chain is considered as the origin of intrinsic conductivity of the polymer. In the case of the oxidatively modified polymers, the conductive $4n+2$ π -electron system will include heteroatom. Consequently, a much larger dependence of the electronic properties and conductivity on the nature of heteroatom is expected.

In this work, we also aimed to test the application of the semiempirical PM3 and AM1 methods for the description of the properties of the heterocyclic polymers. In the case of pyrrole, the resulting energies and geometries are close to the corresponding PM3 results and experimental data. However, the results obtained for phosphole are considerably different for the two methods employed. The PM3 bond lengths are close to the experimental values for various substituted phospholes, whereas C-P bond lengths obtained by the AM1 method are much shorter than the experimental ones. Therefore, only PM3 parametrization was chosen for oligomer calculations.

The extrapolated bandgaps of the polymer for the polyphosphole and polythiophene are lower than are the bandgaps for the polypyrrole and polyfuran, respectively. This observation follows the experimental evidence for the known polymeric systems and therefore supports the reliability of quantum chemical method chosen. In comparison with the absolute values of experimental bandgaps in the polymers, the PM3 SCF values are higher about 3-4 eV, probably because of the neglect of correlation effects.

PINCH- ANALÜÜS AITAB HOIDA KOKKU ENERGIAT

I. Kamenev¹, J. Klemensh², V. Mikkal¹, S. Preis¹,
K. Valdlo³, A. Viiroja¹

¹ Tallinna Tehnikaülikool, Keemiatehnika instituut

² Department of Process Integration, University of Manchester -
Institute of Science and Technology (UMIST)

³ RAS Moe Piiritusetehas

Käesoleval ajal toimub Eesti suurimas piiritusetehases - Moe Piiritusetehases - tootmise moderniseerimine. Läbiviidavate uuenduste eesmärgiks on produkti kvaliteedi parandamine ja energia kokkuhoid. Tootmise suure energiamahukuse ja kütuse hinna tõusu tõttu on erilise tähelepanu all energia tarbimise minimeerimine. Üheks efektiivsemaks energia tarbimise analüüsi ja optimeerimise meetodiks on prof. Bodo Linnhofi juhtimisel Manchesteri Ülikooli Teaduse ja Tehnoloogia Instituudis (UMIST) välja töötatud nn. PINCH-analüüsi meetod. Nimetatud meetodit kasutati Moe Piiritusetehase optimaalse enrgiakasutuse skeemi koostamisel.

Moe Piiritusetehase keskmine aastatoodang on 2000 t etanooli. Ettevõtte üheks olulisemaks ja kõige enam energiat tarbivaks osaks on rektifikatsioonitsehh, kus meskikolonnis meskist eraldatud toorpiiritusest edasisel töötlemisel epüratsiooni- ja rektifikatsioonikolonnis saadakse etanool. See tehnoloogiline protsess projekteeriti endises Nõukogude Liidus vastavalt toleaegsetele standarditele.

Saamaks lähteandmeid PINCH-analüüsi jaoks, uuriti kasutusel olevat rektifikatsioonitehnoloogiat. Täpsustatud tehnoloogilise skeemi ning seadmetel läbiviidud mõõtmiste põhjal määrati kõigi massi- ja soojusvoogude parameetrid (kulu, koostis, temperatuur, rõhk) ning koostati materjali- ja soojusbilansid. Saadud andmeid töödeldi UMIST-is Linnhoff March Ltd poolt väljatöötatud programmipaketiga Super Target™. Töö tulemusena saadi järgmised moderniseeritud soojusvahetite võrgu variandid: a) maksimaalse energia kasutusega (s.o. minimaalse energia vajadusega, b) minimaalse seadmete vajadusega, c) optimaalne soojusvahetite võrk.

PINCH ANALYSIS HELPS TO SAVE ENERGY AT ALCOHOL DISTILLERY

I. Kamenev¹, J. Klemensh², V. Mikkal¹, S. Preis¹,
K. Valdlo³, A. Viiraja¹

¹ Department of Chemical Engineering, Tallinn Technical University

² Department of Process Integration, University of Manchester -
Institute of Science and Technology (UMIST)

³ Moe Distillery

At the fermentation alcohol distillery in Estonia - Moe Distillery - the modernisation of technology is currently in progress. The aim of changes to be undertaken is to improve the quality of product and to save energy. Due to the fast increase in the cost of fossil fuels, from the one side, and from the other, to the significant part of the price of energy in the total cost of alcohol production the minimisation of energy consumption attracts special interest in alcohol manufacture. The method of pinch analysis designed by Prof. Bodo Linnhoff at the UMIST is recognised as the most effective one concerning analysis of energy consumption and its minimization. This method was taken as the basis of the search for optimum retrofit design of Moe Distillery.

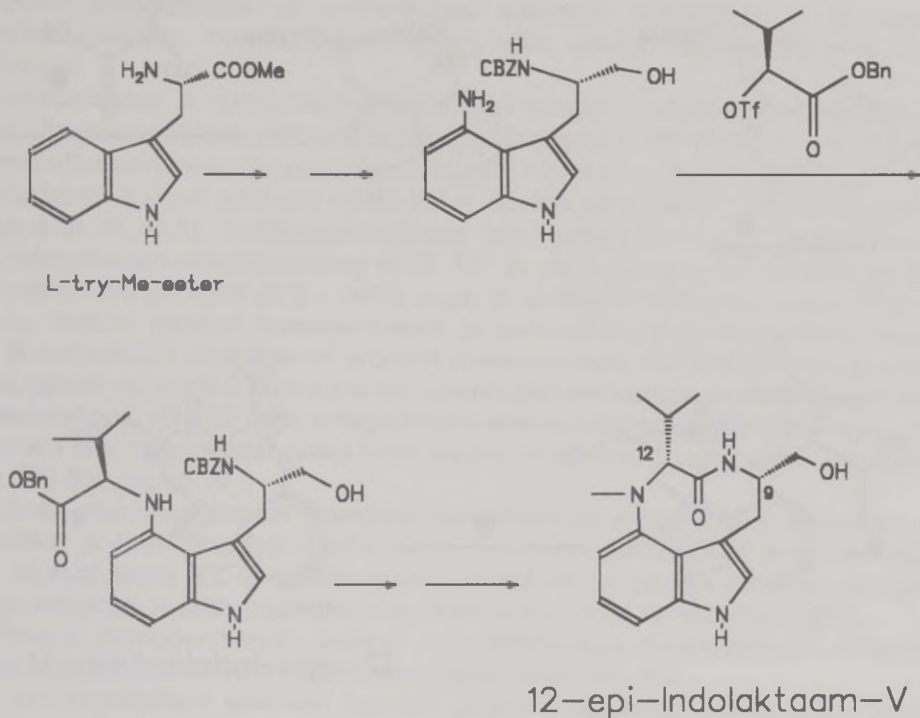
The normal year capacity of Moe Distillery equals 2000 tonnes of alcohol. The main equipment of the enterprise is a distillation plant which consists presently of the beer still, purifying column and rectifying column. The distillation plant was designed and is working according to the technology standards established in former Soviet Union.

To obtain initial data for pinch analysis the existing technology design was determined in details. Based on the results of measurements carried out at the plant, the heat and mass balances were compiled. The flowchart of the distillation process was drawn up with heat and mass transport flows with flow rate and enthalpy data. The latter were processed at the UMIST using the software package Super Target™ designed by Linnhoff March Ltd. As a result the set of options of the heat exchanger network (HEN) retrofit design, aiming a) the minimum energy target, b) the minimum equipment requirement and c) the optimum HEN design with energy and capital investment trade off, was obtained.

12-*epi*-INDOLAKTAAM-V STEREOSELEKTIIVNE SÜNTEES

T. Kanger, M. Lopp
Keemia Instituut

Kõrgelt bioloogilist aktiivsust omava ühendi Indolaktaam-V (IL-V) optiliselt aktiivse analoogi, 12-*epi*-IL-V, stereoselektiivne süntees viidi läbi vastavalt järgnevale põhimõttelisele skeemile.



Sünteesi kõrge stereoselektiivsus (lõppühendi ee >98%) saavutatakse:

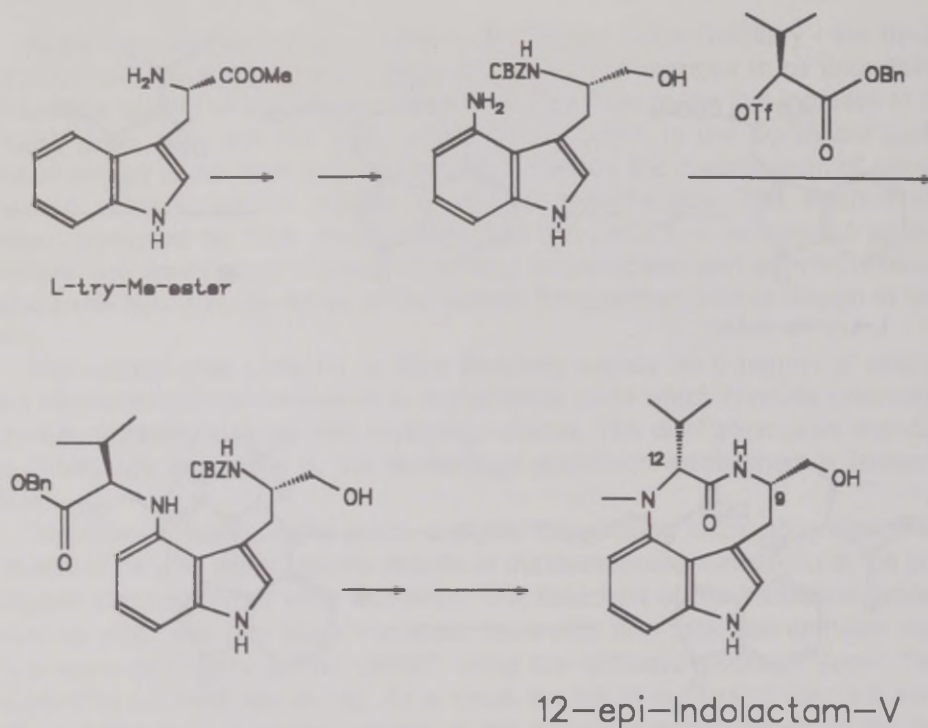
- I) lähtudes optiliselt aktiivsest trüptofaanist (asümmeetriline tseenter C-9).
- II) Asümmeetriline tseenter C-12 sünteesitakse S_N2 tüüpi reaktsioonil kiraalse L-valiinist valmistatud triflaadiga.

Seega, lähtudes erinevatest enantiomeeridest on võimalik sama skeemi kasutades sünteesida kõiki nelja võimalikku IL-V stereoisomeeri.

A STEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF 12-*epi*-INDOLACTAM-V

T. Kanger, M. Lopp
Institute of Chemistry

A synthesis of optically active 12-*epi*-Indolactam-V (IL-V) (an analogue of biologically active IL-V) was carried out according to the following principal scheme.



A high stereoselectivity (ee of the target compound >98%) was achieved by:

- I) starting from optically active tryptophan (asymmetric center at C-9)
- II) Control of the C-12 stereocenter was achieved by S_N2 displacement of the chiral triflate, derived from L-valine.

Thus, starting from the different enantiomers it is possible to synthesize all 4 stereoisomers of IL-V.

MÕNEDE KONSERVANTIDE MÄÄRAMINE TOIDUAINETES

A. Kangro, M. Reinik, K. Ilmoja, K. Hellat

Tartu Tervisekaitsetalitus, Tartu Ülikool

Enamkasutatavateks konservantideks on bensoehape, sorbiinhape ja propüleenglükool (1,2-propaandiool). Bensoehapet ja sorbiinhapet lisatakse toiduainetele, et vältida nende riknemist pikaajalisel säilitamisel. Propüleenglükooli kasutatakse kondiitritööstuses toidulisandina ja lisaainete lahustina. Selle lisamisega välditakse hallituste moodustumist ja hoitakse toode kunstlikult niiskena (värskena). Need lisaained põhjustavad osadel inimestel allergilisi nähtusi.

Uuriti bensoehappe ja sorbiinhappe sisaldust imporditud ja kodumaistes gaseeritud jookides, mahlakontsentraatides, võis, margariinis, tordikreemis ja kala-preservides.

Bensoehappe ja sorbiinhappe määramisel kasutati vedelikkromatograafi Perkin-Elmer, UV-detektorit lainepikkusel 225 nm ja kolonni SEPARON SGX C 18, 5 μ m, 3 x 150 mm. Eluendina kasutati atsetaathapet (pH = 4,74) ja metanooli segu.

Kontrolliti kolonni sobivust antud tööks. Leiti bensoehappe ja sorbiinhappe eraldatuse aste ($R_s=2,1$), mahtuvuskoefitsient (bensoehape $k'=3,1$ ja sorbiinhape $k' = 5,4$), bensoehappe retentsiooniaeg oli 9' 12" ja sorbiinhappe retentsiooniaeg oli 14' 16", lineaarsuse piirkond (5,0 - 100,0 mg/l) ja väikseim määratav kogus (5,0 mg/l) proovis. Tahked proovid homogeniseeriti ja gaseeritud joogid degaseeriti. Bensoehape ja sorbiinhape ekstraheeriti proovist metanooli abil, ekstrakt filtreeriti ja vedelikkromatograafi doseeriti 0,05 ml proovi. Gaseeritud jookides ja mahlakontsentraatides leiti bensoehapet 46-232 mg/l, margariinides leiti sorbiinhapet 750-1080 mg/kg, tordikreemides leiti sorbiinhapet 1160-1330 mg/kg ja vürtsikilu preservides leiti bensoehapet 270-890 mg/kg.

Uuriti propüleenglükooli sisaldust imporditud ja kodumaistes keeksid, rullbiskviitides ja tordipõhjad. Eestis ei ole seni veel kehtestatud propüleenglükooli kohta lubatud normi. EL lisaainete direktiivi kohaselt on lubatud kasutada propüleenglükooli lahustina ja selle maksimaalne sisaldus toidus on kehtestatud 1 g/kg.

Proovid homogeniseeriti, eraldati rasv heksaaniga ekstraheerides. Propüleenglükool ekstraheeriti rasvavabadest proovidest metanooli abil.

Kromatograafilisel analüüsil kasutati gaasikromatograafi Varian 3700, leekionisatsiooni detektorit ja polaarse statsionaarse faasiga kapillaarkolonni XE-60, lägimõõduga 0,2 mm ja pikkusega 25 m. Määrati lineaarsuse piirkond ja väikseim määratav aine kogus (0,5 g/kg) proovis. Saksamaal valmistatud kondiitritoodetes leiti maksimaalselt propüleenglükooli sisalduseks 11 g/kg, Norras valmistatud keeksid sisaldasid propüleenglükooli maksimaalselt 9 g/kg ja samaaegselt ka sorbiinhapet 250-800 mg/kg. Itaalias valmistatud rullbiskviidid ei sisaldanud propüleenglükooli (alla 0,5 g/kg), sorbiinhappe sisalduseks leiti 47-69 mg/kg, Eestis valmistatud rullbiskviidid ei sisaldanud propüleenglükooli (alla 0,5 g/kg), sorbiinhappe sisalduseks leiti 525-725 mg/kg.

DETERMINATION OF SOME PRESERVATIVES IN FOODSTUFFS

A. Kangro, M. Reinik, K. Ilmoja, K. Hellat
Tartu Public Health Service, University of Tartu

Benzoic acid, sorbic acid and propylenglycol (1,2-propanediol) are the most widely used preservatives. Benzoic acid and sorbic acid are added to foodstuffs to prevent their spoilage during long-term storage. Propylenglycol is used as a food additive in confectionary and as a solvent for other food additives. Its effects as an additive are retention of moisture and prevention of mold formation. For some people these additives may cause allergy.

The content of benzoic and sorbic acid were determined in imported and domestic soft drinks, juice concentrates, butter, margarine, cake decorations and preserved fishery products.

For determination of benzoic and sorbic acid Perkin-Elmer liquid chromatograph with UV-detector, SEPARON SGX C₁₈ (5 μ m, 3 \times 150 mm) column at 225 nm wavelength was used. As an eluent a mixture of acetate buffer solution (pH = 4,74) was used.

Performance of the LC system was checked. Separation factor for benzoic and sorbic acid was found ($R_s = 2,1$); chromatographic retention for benzoic acid ($k' = 3,1$) and for sorbic acid ($k' = 5,4$); retention time for benzoic acid (9' 12'') and for sorbic acid (14' 16''); linearity of the detector response in the concentration range (5,0 - 100,0 mg/l) and detection limit in sample (5mg/l).

Solid samples were homogenized and soft drinks degassed. Benzoic acid and sorbic acid were extracted from the sample with metanol, extract was filtered and 0,05 ml of sample injected to LC. 46-232 mg/l of benzoic acid was found in soft drinks and juice concentrates, 750-1080 mg/kg of sorbic acid was found in margarines, 1160-1330 mg/kg of sorbic acid was found in cake decorations and 270-890 mg/kg of benzoic acid was found in spiced sprats preserves.

The content of propylenglycol was determined in imported and domestic confectionary products. The accepted limit concentration for propylenglycol has not been worked out in Estonia upto now. In the EU's additive directive the maximum permissible amount of propylenglycole originating from solvent in food has been set at 1 g/kg.

Samples were homogenized, fat was separated by extracting with hexane. Propylenglycol was extracted from the fatfree sample with methanol. Gas chromatograph Varian 3700 with flame ionization detector and a polar XE-60 capillary column ($\varnothing = 0,2$ mm and $l = 25$ m) was used for analyses of the samples. The linearity range and detection limit (0,5 g/kg) were determined. In confectionary products imported from Germany the maximum content of propylenglycole was 11 g/kg, Norwegian products contained 9 g/kg propylenglycole and at the same time 250-800 mg/kg. The cakes made in Italy didn't contain propylenglycol (less than 0,5 g/kg), the concentration of sorbic acid was 47-69 mg/kg. Propylenglycol content was not found in Estonian confectionary products (less than 0,5 g/kg), concentration of sorbic acid was 525-725 mg/kg.

KVANTKEEMILISTE MOLEKULAARDESKRIPTORITE KASUTAMINE KVANTITATIIVSETE STRUKTUUR-OMADUS SÕLTUVUSTE LEIDMISEKS

M. Karelson

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Kaasaegsed kvantkeemia meetodid ning vastavad arvutiprogrammid võimaldavad arvutada suurt hulka keemilisi ühendeid iseloomustavaid arvulisi parameetreid (molekulaardeskriptoreid), mida omakorda saab edukalt kasutada kvantitatiivsete keemilise struktuuri ja keemilise aktiivsuse (omaduste) vaheliste matemaatiliste sõltuvuste (QSAR/QSPR) leidmiseks. Taolised molekulaardeskriptorid arvutatakse lähtudes molekuli lainefunktsioonist ning laengujaotusest molekulis. Enamkasutatavateks kvantkeemiliselt saadud deskriptoriteks on aatomite osalengud, osaliselt laetud (solvendiga piirnev) molekuli pinna suurus, piirorbitalide energiad, molekuli elektrilised momendid ning nende komponendid, Fukui keemilise reaktsioonivõime indeksid, mitmesugused elektron-topoloogilised parameetrid jne.

Suurte deskriptorruumide efektiivseks kasutamiseks QSAR/QSPR sõltuvuste leidmisel on välja töötatud uudne CODESSA (Comprehensive Descriptors for Structural and Statistical Analysis) [1,2] meetodika. Vastavat arvutiprogrammi on edukalt rakendatud suure hulga orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite keemilise reaktsioonivõime, bioloogilise aktiivsuse ja füüsikaliste omaduste (keemistemperatuur, sulamistemperatuur jms.) kirjeldamiseks, kasutades seejuures kvantkeemiliselt arvatud deskriptoreid koos mitmesuguste geomeetriliste ja topoloogiliste molekulaardeskriptoritega. Paljudel juhtudel on saadud matemaatilised sõltuvused andnud väärtuslikku lisateavet uuritavate protsesside keemilise ja füüsikalise mehhanismi kohta.

Kirjandus

1. M. Karelson, v. S. Lobanov, A. R. Katritzky, *Chem. Rev.* **1996**, *96* (in press).
2. A. R. Katritzky, V. S. Lobanov, M. Karelson, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, *24*, 279.

USE OF QUANTUM-CHEMICAL MOLECULAR DESCRIPTORS IN QSAR/QSPR

M. Karelson

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

Modern semiempirical quantum-chemical methods and the respective software allow to calculate numerous molecular characteristics (molecular descriptors) which can be efficiently used in the development of quantitative structure activity/property relationships (QSAR/QSPR). These characteristics are calculated mostly on the basis of the molecular electronic wavefunction and total charge distribution and include the partial atomic charges, partial charged (solvent-accessible) surface areas, frontier molecular orbital energies, molecular electric moments and their components, Fukui reactivity indices, various electronic-topological descriptors etc.

The Comprehensive Descriptors for Structural and Statistical Analysis [1,2] (CODESSA) approach and software have been successfully applied to describe the physical properties (boiling point, melting point, etc.), biological activity and chemical reactivity of a large variety of organic and inorganic compounds, using the quantum-chemically developed descriptors and their combination with the conventional geometrical and topological molecular descriptors. In most cases, the correlation equations developed have given additional valuable information about the physical mechanism of interaction involved in the phenomenon or process studied.

References

1. M. Karelson, V. S. Lobanov, A. R. Katritzky, *Chem. Rev.* **1996**, 96 (in press).
2. A. R. Katritzky, V. S. Lobanov, M. Karelson, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 24, 279.

TERMOLUMINESTSENTSDETEKTORID (TD) IONISEERIVA KIIRGUSE REGISTREERIMISEKS

M. Kerikmäe

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

TD töö põhineb termoluminestsentsi nähtusel, mille juures detektoris akumulieeritud ioniseeriva kiirguse energia muundub kuumutamisel nähtavaks valguseks. Kiirgunud valgushulk, mis on proportsionaalne eksoptsioondoosi väärtusega, mõõdetakse fotoelektronkordisti abil.

Termoluminestsentsdosimeetrid on ette nähtud neeldunud doosi registreerimiseks kiirgussfääris töötavale personalile (keskkonnakaitse- ja päästeamet, meditsiini ja uurimisasutused, armeekoosseis). Samuti ka ioniseeriva kiirguse taseme mõõtmiseks aatomielektriijaamades, kaevandustes jne.

KF instituut tegeleb uute TD sünteesimetoodikate väljatöötamisega, detektorite kalibreerimise ja testimisega, vastavalt standardile ISO/TS/SC, IEC 1066.

Instituudi üks uurimissuundadest hõlmab:

1) avariidosimeetreid kõrgete ja ülükõrgete dooside ja doosivõimsuste jaoks (CaF₂:Mn)

2) individuaaldosimeetreid doosi piirkonnale μ Gy - Gy kiirgusliikidele α , β , γ , X (CaSO₄ : Dy, SrSO₄ : Eu, CaF₂ : Mn, Li₂B₄O₇ : Ag, Cu, Li₂B₄O₇ : Mn)

3) spetsiaaldosimeetreid kiirete neutronite (kuni 10 MeV) registreerimiseks n- γ segaväljades leelismuldmetallide sulfiidide baasil.

THERMOLUMINESCENT DETECTORS (TD) FOR DETECTING OF IONIZING RADIATION

M. Kerikmäe

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

The operation of TD is based on the phenomenon of thermoluminescence, by which the energy of ionizing radiation accumulated in the detector, when heated, is converted into the energy of luminescence. The total light radiated by the detector, which is proportional to the exposure dose, is recorded by means of PMT.

TD have been designed for the determination of the absorbed dose for personnel working in radiation conditions (check-up and protection of the environment, life-office, medical and research institutions, staff of army) and also for the determination of the radiation level in atomic power stations, mines etc.

Institute of Chemical Physics deals with working out of new methods of TD synthesis and with calibrating and testing them in according to international references ISO/TS/SC, IEC 1066 .

Investigations of TD in the Institute involves:

1) alarm-dosimetres for large and extremely large dose ranges and for doses of high power (CaF₂ : Mn)

2) personnel dosimeters for the dose ranges μ Gy - Gy for α , β , γ , X (CaSO₄ : Dy, SrSO₄ : Eu, CaF₂ : Mn, Li₂B₄O₇ : Ag, Cu, Li₂B₄O₇ : Mn)

3) Special dosimetres for registrating of fast neutrons (up to 10 Mev) in n - γ mixed fields on base of Alkaline Earth Sulphides.

LÜOTROOPNE POLÜMORFISM AMFIFIILSETES MITMEKOMPONENDILISTES MESOFAASIDES

E. Kiirend

Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut

Alküültrimetüülammoonium-halogeniidid on põhjalikumalt uuritud mitsellaarsete süsteemide aluseks. Lisaks huvitavatele füüsikalis-keemilistele omadustele iseloomustab mitmekomponendilisi detergentsüsteeme rikkalik lüotroopne polümorfism. Dodetsüül-, tetradetsüül- ja tsetüültrimetüülammooniumbromiidide (C_{12} , C_{14} , C_{16} TABr) segu 1-dekanooli, H_2O (D_2O) ning NaBr-ga võimaldab moodustada komponentide kontsentratsioonist sõltuvalt lamellaarseid, heksagonaalseid ning nemaatilisi vedelate kristallide faase. 4 erineva nemaatilise faasi olemasolu põhineb nemaatikat moodustava mitselli erineval diski- N_D või silindrikujulisel N_C struktuuril ning erineva struktuuriga faasi paralleelsel (type I) või perpendikulaarsel (type II) orientatsioonil välise välja H_0 suhtes:

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1) type I $N_D(N_D^+)$, | 2) type I $N_C(N_C^+)$, |
| 3) type II $N_D(N_D^-)$, | 3) type II $N_C(N_C^-)$. |

Nemaatilise faasi orientatsioon välise välja H_0 suhtes määrati 2H TMR spektritest, teades faasi orientatsiooni H_0 suhtes, saab optilise indikatrissi orientatsiooni järgi määrata täpselt uuritava faasi struktuuri.

Siiani on C_{16} TABr süsteemis publitseeritud nemaatilise N_D -faasi olemasolu [1]. C_{14} TABr alusel moodustatud süsteemides on leitud N_D^- ja N_D^+ faasid [2].

Meie poolt uuritud mitmekomponendilistes süsteemides moodustuvad heksagonaalsed, lamellaarsed ning nemaatilised N_D^\pm , N_C^\pm faasid on iseloomustatud tekstuuride, optilise indikatrissi orientatsiooni (ainult nemaatika puhul) ja 2H , ^{13}C TMR spektritega.

Kirjandus

1. P. Boonbrahm, A. Saupe. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1984, v. 109, p. 225-232.
2. N. Boden, K. Radley. *Molecular Physics* 1981, v. 42, No 2, p. 493-496.

LYOTROPIC POLYMORPHISM IN AMPHIPHILIC MULTICOMPONENT MESOPHASES

E. Kiirend

Institute of Chemical Physics and Biophysics

The most extensively studied micellar systems are alkyltrimethylammonium halides. Multicomponent surfactant systems are interesting not only from physico-chemical aspects but also in lyotropic polymorphism. Our systematic investigations of mixtures of dodecyl-, myristyl- and cetyltrimethylammonium bromide (C_{12} , C_{14} , C_{16} TABr) with 1-decanol, NaBr and H_2O have shown the existence of nematic phases with rods (cylindrical micelle nematics N_C), nematic phases with discs (discotic micelle nematics N_D), lamellar and hexagonal smectic lyomesophases. Both nematics have four possible combinations of micellar structures and signs of anisotropy of diamagnetic susceptibility D_x :

- | | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| 1) type I $N_D(N_D^+)$ phase, | 2) type I $N_C(N_C^+)$ phase, |
| 3) type II $N_D(N_D^-)$ phase | 3) type II $N_C(N_C^-)$ phase. |

The existence of all four possible nematic phases is indicated by 2H NMR method (from 2H NMR spectra it is possible to determine the sign of anisotropy of the diamagnetic susceptibility) and optical indicatrix orientation measurements (that give the possibility to determine the structure (disk or cylinder) of oriented mesophase) precisely. The first nematic lyomesophases based on C_{16} TABr are already known as N_D^- phases [1]. In the mixtures of C_{14} TABr-1-decanol- H_2O - NH_4Br N_D^- and N_D^+ phases have been obtained [2].

In our multicomponent amphiphilic systems lamellar, hexagonal and nematic N_D^\pm , N_C^\pm phases are investigated and characterized by optical microscopy, orientation of optical indicatrix as well as 2H NMR and ^{13}C NMR spectra.

References

1. P. Boonbrahm, A. Saupe. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1984, v. 109, p. 225-232.
2. N. Boden, K. Radley. *Molecular Physics* 1981, v. 42, No 2, p. 493-496.

DIKTÜONEEMAKILDA HÜPERGENEETILISED MUUTUSED MAARDU KARJÄÄRI PUISTANGUTES

M. Koel^a, V. Palu^a, R. Veski^b

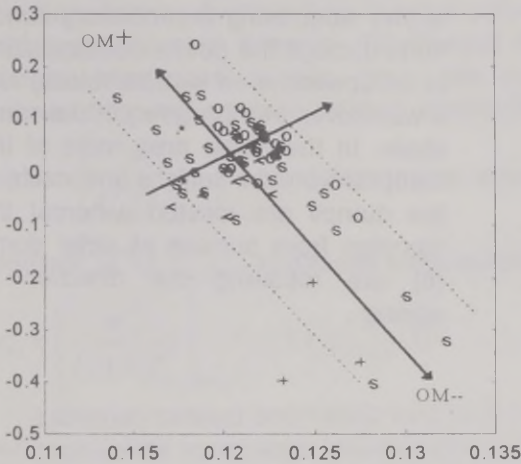
^aKeemia Instituut

^bTurbateabe AS

Maardu mahajäetud fosforiidikarjääri puistangute geokeemilise aktiivsuse põhjustajateks on eelkõige diktüoneemakilt ja püriit. XVI Eesti Keemiapäevaldel käsitlesime puistangute aeratsioonivööndis migreeruvate mineraaloolade probleemi. Käesoleva töö eesmärgiks oli kilda muutuste väljaselgitamine.

Võrdleva grupi- ja elemendianalüüsi tulemustest lähtudes uuriti 68 kildaproovi allutatust porsumisele. Määratud 7 näitaja sisalduse piirid on järgmised (%): hügrokoopne niiskus (0,75-2,82), kuumas vees, kuumas soolhappes lahustuv ja lahustamatu mineraalmass (vastavalt 0,66-7,16; 6,25-12,37; 66,95-79,64), tingliku orgaanilise massi (OM) koostiselemendid C_{org} (6,08-13,98), H (0,70-1,46) ja $(N+O+S)_{dif}$ (2,83-5,98).

Porsumise seaduspärasuste väljaselgitamiseks ja nende visualiseerimiseks kasutati andmemassiivi peakomponentide analüüsi ja projektsioone peakomponentide telgedele.



Joonisel on noolega näidatud labori tingimustes porsumise suund lähtudes porsumata kildast (lasundi proov tükina) porsumud kildani (sama proov peenendatuna). Samas paikneb enamik puistangute pinnalt ja seest võetud kildaproovidest, kusjuures vanema puistangu pinnalt võetud proovid (o) jälgivad vanuselist suunda.

Suhteliselt omaette grupeeruvad liivakivikilda proovid (<). Põhimassist hajutatult kahel pool mõttelises rööpkoridoris paiknevad sellise kilda proovid, mille mineraalne (joonisel üleval) või orgaaniline aine (joonisel all) on teatud määral välja leostunud. Klindi seinast võetud proovid (+) klasterduvad koridori selles osas, mis iseloomustab porsumise käigus orgaanilist ainet kaotanud kilda. Seega teise suunana võib välja tuua orgaanilise aine suhtelise sisalduse muutumise ulatuse võrreldes porsumata kildaga.

Järelikult on kilda koostise muutused ilmastiku mõjul puistangutes, millega kaasneb osaline porsumisproduktide väljaleostumine, tunduvalt komplitseeritumad kui muutused, mis toimuvad kildaga üksnes õhuhapniku toimel.

POST-DISPOSAL CHANGES OF DICTYONEMA SHALE IN MAARDU WASTE ROCK DUMPS

M. Koel^a, V. Palu^a, R. Veski^b

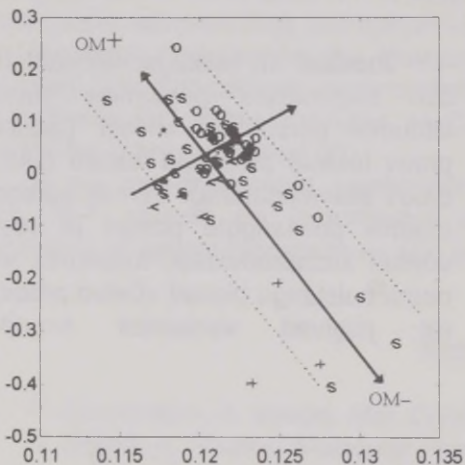
^a Institute of Chemistry

^b Peat Info Ltd.

Post-disposal activity at the waste rock dumps of abandoned Maardu phosphorite mine is related to Dictyonema shale and pyrites. In the presentation on last Estonian Chemical Days the changes in mineral salts in aeration zone of the dumps were studied. The aim of this work was to assess the changes of shale.

The data of group and elemental analyses of 68 shale samples were used. Content limits of 7 constituents are (%): hygroscopic water (0.75-2.82); mineral part, soluble in hot water, in hot hydrochloric acid, and insoluble (0.66-7.16; 6.25-12.37; 66.95-79.64 respectively); C_{org} (6.08-13.98), H (0.70-1.46) and $(N+O+S)_{dif}$ (2.83-5.98).

Principal component analysis of data matrix was performed to estimate changes and the projection onto axis of first principal components was used to visualise them.



Direction marked in the figure shows weathering in laboratory conditions through the points corresponding to an unweathered sample (block) and a weathered one (powder) of the same shale. In the same area most of the samples from the surface and inside of the dumps are located, whereat the samples from surface of older dump (o) are following the direction of ageing.

Relatively independent cluster is formed from samples of sandstone shale (<). In both sides from the main group of samples inside the marked corridor, the samples of shale with deeper changes up to partial leaching of mineral matter (up in the figure) or of organic matter (OM) (down in the figure) are located. Shale samples from the wall of clint (+) are found in the area characterised by some loss of OM. Thus, another direction of relative changes of OM content in comparison with unweathered shale can be marked.

So, the post-disposal changes of Dictyonema shale in dumps, accompanied by partial leaching of weathering products, are far more complicated than those taking place under the action of air oxygen only.

TERMOGRAVIMEETRIA VÕIMALUSTEST KRISTALLHÜDRAATIDE VEE SISALDUSE MÄÄRAMISEKS TAHKEKÜTUSTES

M. Koel, K. Urov
Keemia Instituut

Tahkekütuste tähtsaima näitaja, orgaanilise aine sisalduse määramisel on kõige suurema vea allikaks savimineraalides sisalduva vee koguse kindlakstegemine. Üsna tõepärase pildi annaks kütuse anorgaanilise osa täielik mineraloogiline analüüs. Viimane on väga töömahukas ning samas jälle ei arvesta kütuses alati sisalduva, kuid konkreetsete mineraalidega mitteseostatava amorfse ainega. Seetõttu, kui kristallhüdraatide vee sisaldust üldse püütaksegi hinnata, siis lähtutakse üsna meelevaldselt oletusest, et hüdraatide vee sisaldus kütuse mineraalne mittekarbonaatses osas on suhteliselt konstantne, ja aluseks võetakse savimineraalide keskmine, tüüpiline koostis.

Uurides 30 tahket kütuseproovi, millest enamus olid põlevkivid, tehti kindlaks, et kõrglahutusega termogravimeetrilisel analüüsil moodustab kristallhüdraatide vesi piirkonnas 520-580 °C hästi defineeritud, piisava täpsusega mõõdetava piigi. Kasutati Duke'i Ülikooli (Põhja-Karolina, USA) Perkin-Elmer Series-7 termograafi, analüüs viidi läbi N₂ voolus, temperatuuri tõusukiirus oli 10 °C/min.

Kuna termogravimeetrilise meetodi puhul on sageli raske saada täiesti usaldavaid kvantitatiivseid tulemusi (üliväikesed kaalutised, proovi võimalik kaotamine tolmu kandegaasi voolus jms.), siis on kindlam lähtuda hüdraatide vee ja karbonaatide lagunemisel tekkiva süsinikdioksiidi termogravimeetriliselt määratud

suhtest $\left[\frac{w_M^d}{(CO_2)_M^d} \right]_{(T)}$ ja laboratoorse standardmeetodi abil leitud süsinikdioksiidi

kogusest $(CO_2)_{M(L)}^d$, arvutades mineraalide vee sisalduse kütuses w_M^d järgnevalt:

$$w_M^d = \left[\frac{w_M^d}{(CO_2)_M^d} \right]_{(T)} * (CO_2)_{M(L)}^d, \%$$

Lähtudes saadud andmetest kontrolliti ülalmainitud hüpoteesi suhteliselt sarnase savimineraalide koostisega tahkekütuste kohta. Selgus, et kristallhüdraatide vee sisaldus mineraalne mittekarbonaatses osas kõigub väga laiades piirides (0.2-9.4%), mistõttu mingit keskmist suurust arvutuste aluseks võtta ei saa. Seejuures võib üldise tendentsina märkida, et mida enam on kütuses mittekarbonaatses materjali, seda madalam on temas hüdraatvee sisaldus. Viimast saab seletada väga ulatusliku terri-geense materjali transpordiga settebasseini, mil sinna satub rohkem jämedaid osakesi (kvarts, põldpagu jm.), mis ei sisalda kristallvett või sisaldavad seda vähe võrreldes savimineraalidega.

THERMOGRAVIMETRY AS A METHOD FOR DETERMINING THE CONTENT OF CRYSTAL-HYDRATE WATER IN SOLID FUELS

M. Koel, K. Urov
Institute of Chemistry

The lack of methods for estimating the water content of minerals present in solid fuels causes the most considerable error in determination of the content of organic matter in fuels.

It is, of course true that, one can get quite an adequate picture on the basis of the results of mineralogical analysis of inorganic part of fuel, but this procedure is very labour-consuming and besides it, there is always a portion of amorphous mineral material not registered by such an analysis. Therefore the hydrate water content of fossil fuels has been usually evaluated assuming it to be relatively similar for all clays and a kind of average value has been used.

In the present work, it has been established that in the case of high-resolution thermogravimetric analysis the crystal-hydrate water of solid fuels form a well defined peak in the region of 520-580 °C. A Perkin-Elmer Series 7 thermograph (Duke University, North Carolina, USA) was used for the work (heating rate 10°C/min, N₂ as carrier gas). More than 30 fuel samples, most of them oil shales, have been analysed.

As it is sometimes difficult to obtain reliable quantitative data by thermogravimetry (very small sample size, possible entrainment of the material by carrier gases a.o.), it is more convenient to proceed from the thermogravimetrically determined relation of the amount of the hydrate water to that of the carbon dioxide derived from

carbonates $\left[\frac{w_M^d}{(CO_2)_M^d} \right]_{(T)}$, and from the total carbon dioxide content of the sample

$(CO_2)_{M(L)}^d$, measured by the standard laboratory procedure. The crystalhydrate wa-

ter content of the fuel is then found as follows: $w_M^d = \left[\frac{w_M^d}{(CO_2)_M^d} \right]_{(T)} * (CO_2)_{M(L)}^d, \%$.

On the data obtained we examined the above-mentioned hypothesis on various fossil fuels with similar composition of clays. Actually, it turned out that the hydrate water content in the mineral part of the fuels vary within quite wide limits (0.2-9.4%). Therefore it is not correct to use some kind of average value as a base for calculations. It has been demonstrated as a general trend that the more is non-carbonate material in the mineral part of a fuel the lower is the crystal-hydrate water content in it. It can be explained in terms of a relatively more intensive accumulation of coarser, free from hydrate water or low in it minerals (quartz, feldspar a.o.) in the case of a large scale transportation of terrigenous material into the sedimentation basin.

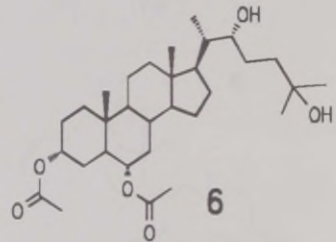
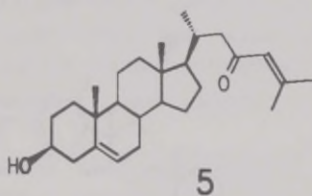
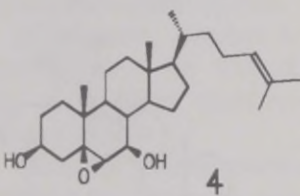
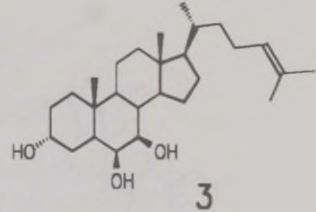
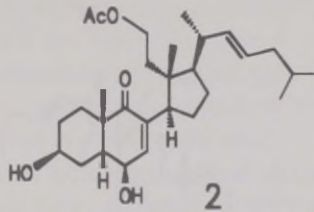
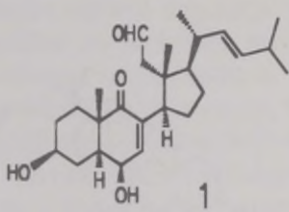
UUED TSÜTOTOKSILISED STEROIDID KORALLIST *Gersemia fruticosa*

R. Koljak¹, A. Lopp¹, T. Pehk², K. Varvas¹,
I. Järving¹, N. Samel¹

¹Keemia Instituut

²Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut

Erinevatest korallidest on eraldatud mitmeid ebaharilikke oksüsteroide, sealhulgas mõned 9,11-sekosteroidid ning 5,6-epoksüsteroidid, kuid seni on ilmunud vähe töid külma vee korallide steroid-koosseisu kohta. Uute bioaktiivsete oksüliipiinide otsingul Valge mere korallist *Gersemia fruticosa* Sars 1860 (klass - *Alcyonacea*, perekond - *Nephtheidae*) eraldati kuus uut tsütotoksilist steroidi. Ühendid **1** - **6** puhastati kõrgsurve vedelik-kromatograafiliselt ja nende struktuurid määrati mass-spektromeetria ning ¹H- ja ¹³C-TMR spektroskoopia abil.



Steroidid **1** - **6** inhibeerisid inimese leukeemia K562 rakkude kasvu *in vitro*, vastavad IC₅₀ väärtused olid 16, 21, 21, 14, 60 ja 29 µM. Kõik ühendid olid toksilised ka leukeemia rakuliinide HL60 ja P388.D1 suhtes.

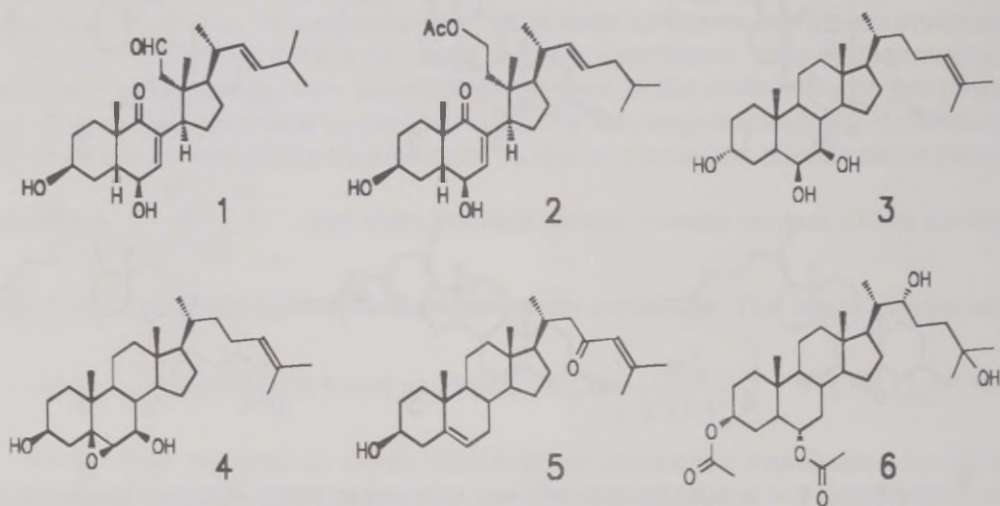
NEW CYTOTOXIC STEROLS FROM THE SOFT CORAL *Gersemia fruticosa*

R. Koljak¹, A. Lopp¹, T. Pehk², K. Varvas¹,
I. Järving¹, N. Samel¹

¹Institute of Chemistry

²Institute of Chemical Physics and Biophysics

Although a variety of highly oxygenated unconventional sterols including a small number of 9,11-secosterols and 5,6-epoxy sterols has been isolated from corals, relatively little work has been reported on the sterol composition of cold-water corals. In the course of our search for new bioactive oxylipins in the White Sea (the Arctic Ocean) soft coral *Gersemia fruticosa* Sars 1860 (order *Alcyonacea*, family *Nephtheidae*), six new cytotoxic minor sterols were isolated from fresh coral extracts. The compounds **1** - **6** were purified by repeated HPLC and their structures were elucidated by MS, ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopy.



The sterols **1** - **6** inhibited the growth of human leukemia K562 cells *in vitro* with IC₅₀ values of 16, 21, 21, 14, 60, and 29 μ M, respectively. Also, the compounds inhibited the growth and exhibited cytotoxicity against leukemia cell lines HL60 and P388.D1.

PROTEIINI KINAAS C VÕIMALIKE SUBSTRAATIDE PROGNOOSIMINE LÄHTUDES VALKUDE PRIMAARSE STRUKTUURI ANDMETEST

A. Kreegipuu

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Ensüümide, retseptorite ja teiste valkude posttranslatsiooniliselt modifitseerimine fosforüleerimise teel proteiini kinaaside poolt on üks tähtsamaid mehhanisme bioloogiliste protsesside aktiivsuse reguleerimisel molekulaarsel tasemel. Fosforüleerimisreaktsioonis kantakse ATP molekulist g-fosfaatrühm üle seriini, treoniini või türosiini hüdroksüülrühmale substraatproteiini molekulis.

Proteiini kinaas C kuulub multifunktsionaalsete ensüümide hulka, mille substraatideks võivad olla paljud erinevad proteiinid ja peptiidid. Valkude fosforüleeritavad tsentrid on määratud proteiini kinaaside substraadispetsiifilisusega. Suurelt osalt määrab substraadi äratundmise fosforüleeritava aminohappe lähedase ümbruse primaarstruktuur. See fakt on lihtsustanud proteiini kinaaside spetsiifilisuse uurimist, võimaldades selleks kasutada sünteetilisi oligopeptiidsubstraate. Suure arvu peptiidide kineetiliste parameetrite analüüsil on mitmete proteiini kinaaside jaoks defineeritud nn. miinimumsubstraadid e. konsensusjärjestused. Viimased ei hõlma aga kaugeltki kõiki võimalikke substraate, kuna substraadispetsiifilisus on tugevasti varieeritav konsensusjärjestuses mittedefineeritud positsioonide poolt.

Käesoleva töö eesmärgiks oli kõiki looduslikke aminohappeid hõlmava primaarstruktuuri andmetel põhineva kvantitatiivse mudeli väljatöötamine antud aminohapete järjestuse sobivuse kohta proteiini kinaasi substraadiks. Selline mudel võimaldaks prognoosida potentsiaalseid valksubstraate organismis lähtudes nende aminohappelist järjestusest. Saadud tulemuste hindamisel tuleb aga arvestada, et lisaks primaarstruktuurile on valksubstraatide reaktsioonivõime määramisel teatav roll ka valgu kõrgematel struktuuritasemetel. See asjaolu on antud mudeli kasutusala piiravaks faktoriks.

Lähtudes eksperimentaalsetest seriini sisaldavate kombinatoorse sünteetilise peptiidkogumi meetodil sünteesitud peptiidide fosforüleerimise (proteiini kinaasi C poolt) kineetilistest andmetest, kirjeldati kvantitatiivset seost peptiidi primaarstruktuuri ning fosforüleerimiskiiruse vahel. Iga seriini kohta polüpeptiidahelas on nii võimalik arvutada tema fosforüleerimise tõenäosust iseloomustav reaktsiooniindeks, mis on mudeli kohaselt proportsionaalne fosforüleerimisreaktsiooni bimolekulaarse kiiruskonstandi logaritmigaga ($\log k_{11}$).

Saadud kvantitatiivse mudeli paikapidavust kontrolliti 81 proteiini kinaas C loodusliku substraadi järjestuste arvutianalüüsil. Leiti, et kõigi seriinide (kokku 2685) keskmine reaktsiooniindeks oli 2 suurusjärgu võrra madalam kui fosforüleeritavate seriinide (kokku 148) keskmine reaktsiooniindeks. Saadud tulemused võimaldavad prognoosida potentsiaalseid fosforüleerimistsentreid valkudes.

PROTEIN PRIMARY STRUCTURE BASED PREDICTION OF POTENTIAL SUBSTRATES FOR PROTEIN KINASE C

A. Kreegipuu

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

Posttranslational modification of enzymes, receptors and other proteins by the phosphorylation is one of the most important mechanisms in the regulation of the biological processes at the molecular level. In the phosphorylation reaction γ -phosphate in the ATP molecule is transferred to the hydroxyl group of serine, threonine or tyrosine in the substrate protein.

Protein kinase C (PKC) belongs to the family of serine/threonine kinases (EC 2.7.1.-). Protein kinases are multifunctional enzymes and catalyze the phosphorylation of a variety of different proteins and peptides. Phosphorylation sites in the proteins are determined by the substrate specificity of the given protein kinases which recognize the peptide sequences around the phosphorylatable sites in their substrates. This fact has simplified the investigation in the specificity of the protein kinases, enabling the use of the synthetic oligopeptide substrates. Attempts have been made to describe the specificity of the protein kinases in terms of "minimum substrate structure" or consensus sequences. However these approaches do not describe all the possible substrates.

In the present work the quantitative model for protein kinase C substrate specificity has been proposed. The obtained model can be used for the prediction of the potential substrate proteins for PKC in the basis of their amino acid sequences. On the present stage this model does not take into consideration the higher structural levels of the substrate proteins.

Using the kinetic data for phosphorylation (by PKC) of the combinatorial peptide libraries, the quantitative relationships between the phosphorylation rate and peptide structure were determined. On the basis of these relationships relative reactivity (reaction index) of each serine residue in any protein can be estimated. According to the model the reaction index is proportional to the logarithm of the bimolecular rate constant of the phosphorylation reaction.

The model was used to analyze the phosphorylation data for 81 natural substrates of PKC. It has been found that the average reaction index for all 2685 serine residues in these proteins was approximately 2 units (logk scale) lower than average reaction index for 148 phosphorylatable serines. Thus the model can be applied for prediction of the potential phosphorylation sites in proteins.

POLÜPROPÜLEENIST HINGED

A. Krumme, A. Viikna

Tallinna Tehnikaülikool, Polümeermaterjalide instituut

Tavalised, pikka aega kasutusel olnud hinged koosnevad eraldi detailidest, mis ühendatakse omavahel peale nende valmistamist. Polypropüleenist (PP) hinged valmivad survevaluprotsessi käigus ja ei vaja hilisemat ühendamist. Polüpropüleenist hing on seega õhuke materjali riba, mis ühendab konstruktsiooni detaile. Seda tüüpi hingi kasutati esmalt raamatukaante ühendamiseks, kaasajal kasutatakse neid mitmesuguste mahutite kaante või korkide ühendamiseks, olmetehnikas ja mitmel pool mujal, kus vajatakse painduvaid ühendusi.

Plüpropüleenist hingede valmistamine suurtes kogustes on odav, nad on vastupidavad ja ei vaja õlitamist. Puudusteks on valuvormi kõrge hind, kuna ühe vormiga valatakse kõik ühendatavad detailid, ja piiratud hinge valmistamiseks sobivate materjalide valik.

Kuigi käsitletavat hinged on laialdaselt kasutusel, on siiani avaldatud vähe informatsiooni nende disaini, valmistamistingimuste ja sobivate materjalide kohta. Sel põhjusel ongi valminud käesolev uurimus.

Uuriti hingede tugevuse ja vastupidavuse sõltuvust kasutatavast polüpropüleenmaterjalist (PP tüüp, sulavoolavuse aste ja nukleatsioon) ning nende geomeetriast.

Katsekehade valmistamiseks kasutati polüpropüleeni homo- ja kopolümeeri ning elastomeerset kompaundi. Katseteks valmistati tööpiirkonna erineva paksuse, raadiusega ning erineva otste kujuga hingede tüüpe. Määrati hingede tõmbetugevus, rebimistugevus ning vastupidavus pikaajalisele kordvale painutamisele. Lisaks sellele määrati tõmbetugevus ka peale valitud painutustsükleid.

Katsetulemuste põhjal leiti seosed hinge materjali, geomeetria ja tema tugevuse ning paljukordsele painutamisele vastupidavuse vahel. Madala sulavoolavuse astmega PP homopolümeerid ja juhuslikud kopolümeerid kindlustavad hinge suurema vastupidavuse. Kõrge sulavoolavuse määraga homopolümeeridest, juhuslik- ja plokk-kopolümeeridest hinged on väiksema vastupidavusega. Nukleatsioon vähendab mõnevõrra hingede vastupidavust, aga see ei ole peamine hinge kvaliteeti määrav faktor.

Hinge paindele töötava piirkonna paksuse suurendamisega kaasneb hinge tõmbetugevuse tõus. Samal ajal väheneb suhtelise tõmbetugevuse väärtus hinge töötava piirkonna ristlõike pindala kohta. Hinge otste geomeetria ei osutunud hinge rebimistugevuse muutumisel määravaks faktoriks.

POLYPROPYLENE HINGES

A. Krumme, A. Viikna
Tallinn Technical University

Common, long time use hinges consist of separate components that are assembled after the parts are made. Living hinges, on the other hand, are moulded into a plastic item during the forming process. In this text the term *living hinge* means that two parts of a unit are connected by a thin web of material. No other mechanism is required and the thin web forms a hinge as an integral part of the construction. One of the oldest use of the living hinge is the book cover. Most modern uses are in plastic lidded containers and wherever flexible bending connections are needed.

The main advantage of a living hinge is low cost. Also, it can be injection moulded with high precision, it moves smoothly, does not require lubrication and is less expensive to produce than assembled ones. However, the mould cost may be higher because larger molds are required and only a limited number of materials can be used.

Although living hinges are widely used, little has been published about their design, processing and suitable materials.

Influence of different polypropylene (PP) brands, their melt flow rate (MFR) and nucleation on hinge strength and durability was studied. Influence of hinge geometry on hinge strength and durability for all bending angles allowed by closure limit was also studied. Hinges of different PP grades, including homopolymer, copolymer with polyethylene and elastomeric compound were compared. Tensile test, tear test, fatigue test and their combination were used to explain the hinge behaviour in relationship of hinge radius and thickness. PP homopolymer and random-copolymer guarantee longer bending life of hinges. Hinges made of PP homo-, random and block-copolymers with high MFR grades have poor hinge properties. Nucleation decreases slightly hinge fatigue properties but is not a main hinge quality factor. Increased hinge thickness leads to higher hinge tensile strength, but if to calculate the tensile strength per hinge area, the hinge with lower thickness is stronger. Hinge "ends geometry" has found not to be the most important factor of hinge tear resistance.

ÜHENDPOOLJUHTMATERJALIDE ÕHUKESED KILED KEEMILISE PIHUSTAMISE MEETODIL

M. Krunks¹, E. Mellikov¹, T. Varema¹, O. Bijakina¹, L. Niinistö²

¹ - Materjalitehnika instituut, Tallinna Tehnikaülikool

² - Analüütilise ja anorgaanilise keemia laboratoorium,
Helsinki Tehnikaülikool

Keemiline pihustamine on üks odavamaid ja aparatuurselt lihtsamaid meetodeid suurepinnaliste õhukeste kiledে saamiseks. Keemilisel pihustamisel toimub lähteainete lahuste pihustamine kuumale alusplaadile õhu või inertgaasi keskkonnas. Kile moodustumine toimub kas lähteaine või lahuses lähteainete vastastikuse toime tõttu tekkinud vahepealse uue prekursori termilise lagunemise tulemusena.

On uuritud A^2B^6 tüüpi oksiidide ja sulfiidide moodustumise keemiat ja kiledে kasvu seaduspärasusi eesmärgiga töötada välja tehnoloogiad nende kiledে valmistamiseks ja kasutamiseks õhukesekilelistes $ZnO/CdS/CuInS(Se)_2$ tüüpi fotoelektrilistes muundurites. ZnO lähteainena kasutati $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, mille termiline lagunemine õhus pärast kristallvee eraldumist on üheastmeline ja tahkefaasiline produkt temperatuuridel $T > 320$ °C on ZnO . Õhukesekilelise fotoelektrilise muunduri optilise "akna" jaoks sobivad pihustatud ZnO kile parameetrid saadakse kasvatamistemperatuuridel 350 - 400 °C ja legerimisel indiumiga kile kasvamise käigus ($[In] = 1-1.5$ aatom %).

Metallide sulfiidid saadakse vastavate metallide kloriidide ja väävlit sisaldava liganditiokarbamiidi vesilahuste pihustamisel. On näidatud, et kaadmium- ja vasksulfiidide moodustumine toimub läbi metallorgaaniliste kompleksühendite, millised tekivad pulveriseeritavas lahuses. Uuriti vahekompleksühendite koostist ja struktuuri ning nende termilist lagunemist eesmärgiga kontrollida sulfiidkiledে moodustumise protsessi.

Vahekompleksühendite $Cd(SCN_2H_4)_2$ ja $Cu(SCN_2H_4)Cl \cdot H_2O$ termiline lagunemine on keeruline mitmeastmeline protsess nii inertkeskkonnas kui õhus, kusjuures metalli sulfiidid tekkivad pürolüüsi esimeses astmes temperatuuridel $T > 200$ °C kõrvuti teiste laguproduktidega, millised omakorda lagunevad või reageerivad kõrgetel temperatuuridel. On kindlaks tehtud $Cd(SCN_2H_4)_2Cl_2$ termilise lagunemise tahke- ja gaasifaasilised laguproduktid kuumutamisel kuni 800 °C.

Soodsamad tingimused orgaanika väljapõlemiseks ja protsessis tekkivate laguproduktide eemaldamiseks CdS kiiledе keemilisel pihustamisel loovad eelduse tunduvalt puhtamate kiledе saamiseks võrreldes pulbrilise $Cd(SCN_2H_4)_2Cl_2$ termilise lagundamisega. Temperatuuridel 350 - 420 °C pihustatud kiledes on kloori summaarne kontsentratsioon ~1 mass %, kusjuures võres lahustunud kloor tagab doonorite kontsentratsiooni 10^{17} cm⁻³. Pihustatud kiledে täiendav termiline töötlus vesiniku keskkonnas suurendab kiledе puhtust ning parandab kiledе struktuurseid ja elektrilisi omadusi.

THIN FILMS OF COMPOUND SEMICONDUCTOR MATERIALS BY CHEMICAL SPRAY PYROLYSIS

M. Krunks¹, E. Mellikov¹, T. Varema¹, O. Bijakina¹, L. Niinistö²

¹ Institute of Materials Technology, Tallinn Technical University

² Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry,
Helsinki University of Tehnology

Chemical spray pyrolysis is a cheap and technologically simple method for producing large area thin films. Its principle lies in the spraying of precursor onto heated substrate in air or inert atmosphere. The formation of thin films takes place through thermal destruction of precursor or intermediate compounds formed in starting solution between initial materials.

The formation chemistry and peculiarities of the processes of A²B⁶ type oxide and sulphide thin films are investigated with aim to elaborate the technologies to produce thin films for ZnO/CdS/CuInS(Se)₂ type photovoltaic solar cells.

Zn(CH₃CO₂)₂ · 2H₂O is used as a precursor for ZnO. Its thermal destruction after dehydration is a simple single step process and ZnO is the only solid phase residue at temperatures T > 320 °C in air. The required qualities for sprayed ZnO films as window material in solar cells are achieved at growth temperatures in region 350 - 400 °C and by indium doping ([In] = 1 - 1.5 atom %) during spray process.

Metal sulphide thin films are produced by spraying of water solutions containing metal chlorides of cadmium or copper and thiourea as a sulphur source. It is shown that formation of cadmium and copper sulphides passes through intermediate complex compounds formed in spraying solution. The chemical composition, structure and thermal stability of metalorganic complex compounds are studied with the aim to control the formation of sulphide films. The thermal destruction process of Cd(SCN₂H₄)₂Cl₂ and Cu(SCN₂H₄)Cl·H₂O is complex one as well in inert atmosphere as in air. Metal sulphides form in the first stage of decomposition at temperatures T > 200 °C beside other pyrolysis products, which decompose or react at higher temperatures. The solid and gaseous decomposition products formed during the heating of Cd(SCN₂H₄)₂Cl₂ up to 800 °C are determined.

Sprayed CdS films have higher chemical purity in comparison with cadmium sulphide formed in thermal decomposition process of powdered Cd(SCN₂H₄)₂Cl₂ due to more favourable conditions for burning out organic products and removing other pyrolysis products from reaction area during the spray pyrolysis. At growth temperatures 350 - 420 °C chlorine concentrations in sprayed CdS films is about 1 mass %. Dissolved in lattice chlorine is responsible for concentration of donors 10¹⁷ cm⁻³. Thermal treatment in hydrogen ambient increases chemical purity and improves structural and electrical properties of sprayed films.

KOAGULANDI SAAMINE GLAUKONIIDIST

R. Kuusik, L. Viisimaa, E. Aasamäe
Tallinna Tehnikaülikool

Läänemere lõunarannikul lubjakivilademete all paiknev glaukoniitliivakivi (7,3-9,2 % Al_2O_3 , 15,4-18,1 % Fe_2O_3 , 6-9 % K_2O , 3,1-3,7 MgO, 54-57 % SiO_2) on tööstustoormena leidnud piiratud kasutamist. On uuritud tema sobivust kaaliväetise, veepemendaja ning värvipigmenti saamiseks. Käesoleva töö eesmärgiks oli iseloomustada eesti glaukoniiti kui väävelhappelise lagundamise objekti ning saadavaid Fe-Al-sooli kui veepuhastus-koagulante.

Glaukoniitliivakivi ning tema rikastusproduktide lagundamiskineetikat uuriti parameetrite laias diapasoonis - H_2SO_4 kontsentratsioon 40-80 %, temperatuur - 100-140 °C, happenorm - 80-150 %. Olenevalt tingimuste valikust kulgeb protsess pulbi tardumisega või vedelas olekus. Mõlemal juhul on saavutatav Fe- ja Al-ühendite üleminek veeslahustuvasse vormi 82-97 % ulatuses. Esimesel juhul on protsess realiseeritav nn kambermeetodi kohaselt (soovitavalt mõningase nefeliinikontsentradi lisandi kasutamisega soojusrežiimi hoidmise huvides) pulbrilise puhastamata produkti saamisega. Otstarbekam on puhastatud koagulandi saamine, mida võib realiseerida kahe põhivariandi kohaselt: a) lagundada pestud glaukoniitliiv 50 %-lises happeliias järgneva lahustumata osa eraldamisega ja filtraadi neutraliseerimisega nefeliini lisamise teel. Saadud tahke produkt sisaldab kuni 16 % aktiivkomponente (AE), arvutatuna Al_2O_3 -na; b) happeliia 20 % kasutamisel neutraliseeritakse suspensioon põlevkivituhaga ning seejärel eraldatakse tahkjääk. Filtraat (5,0-5,2 % AE) on kasutatav vedela koagulandina või töödeldav tahkeks produktiks (15 % AE). Rahuldava filtrimiskiiruse (1,8-2,0 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$) saavutamiseks on vajalik flokulandi kasutamine ning pulbi mõningane lahjendamine veega.

Saaduste (röntgendifraktsioonanalüüsi kohaselt Fe-Al-Mg-sulfaatide kristallhüdraadid ning K-Al-maarjas) kontrollil Tallinna Veepuhastusjaama laboris näidati, et nad ei jää oma tehnoloogilistelt näitajatelt alla käesoleval ajal kasutatavatele raud- või alumiiniumsulfaadile. Raskete ning toksiliste elementide jääksisalduselt vastas puhastatud vesi kehtestatud sanitaarnõuetele.

Protsessis tekkiv tahkjääk sobib oma koostiselt mitmesuguste ehitusmaterjalide, sh. paisuvate tsementide tootmiseks. Näidati tema sobivus jääkfosfori sidumiseks heitvetest.

OBTAINING COAGULANT FROM GLAUCONITE

R. Kuusik, L. Viisimaa, E. Aasamäe
Tallinn Technical University

A bed of glauconitic sandstone containing 7,3-9,2 % Al_2O_3 , 15,4-18,1 % Fe_2O_3 , 6-9 % K_2O , 3,1-3,7 % MgO and 54-57 % SiO_2 underlies the limestone horizon on the southern coast of the Baltic Sea. As an industrial raw material this mineral has found only limited utilization. The suitability of the glauconite for the production of potassium fertilizers, water softeners and pigments has been investigated. The aim of this work was to characterize Estonian glauconite as an object of sulphuric acid treatment and to test the obtained aluminium and iron salts as coagulants for water purification.

The kinetics of decomposition of the glauconitic sandstone and of its enrichment products was studied in a wide range of parameters: concentration of sulphuric acid 40-80 %, temperature 100-140 °C, quantity of acid 80-150 % as compared to the theoretical requirement. Depending on the choice of the above variables the process may be realized either with thickening of the reaction slurry or in the fluid state. In both cases fairly good dissolubility degrees of iron and aluminium (up to 82 and 97 %, respectively) were achieved. In the first case the process is realized by the so-called den method and a solid powdery unrefined product is obtained. Therefore, addition of a certain amount of nepheline concentrate is recommended to keep the temperature of the reaction mixture in a desirable range. More fitted for the purpose is the production of refined coagulants, which can be realized by two basic methods: a) digesting washed glauconitic sandstone in sulphuric acid taken in an excess of 50%, followed by filtration of the insoluble residue and by neutralization of the filtrate with the use of nepheline. The product contains up to 16 % active elements (AE) in terms of Al_2O_3 ; b) using acid in an excess of 20 %, neutralizing slurry with aid of shale-oil ash and separating solid waste. The filtrate (5,0-5,2 AE) may be used as a liquid coagulant or be processed to a solid product (15 % AE). To achieve an acceptable rate of filtration, addition of a flocculant and diluting the reaction slurry are necessary.

By X-ray diffraction analysis the presence of the alum besides the sulphates of Al, Fe and Mg in the products has been identified. The testing of the new coagulants at the Laboratory of Tallinn Water Purification Plant confirmed that these products are by their technological parameters comparable to the aluminium and ferric sulphate being used at the present time. By the content of heavy metals and toxic elements the purified water corresponded to the public health service standards.

The composition of the solid waste formed in this process allows it to be used for the production of various building materials (incl. expanding concrete). In our work the suitability of the waste above for sorption of phosphate-ions from waste water has been estimated.

NITRAATIOONI MÕJU FOSFORI BIOÄRASTAMISELE.

P. Laumann, A. Pruks, T. Tenno
Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Nagu teada, on biopuhastites võimalik fosfori bioärastamist muuta efektiivsemaks puhasti algossa anaeroobse tsooni tekitamisega. Anaeroobses tsoonis peavad puuduma nii lahustunud hapnik kui ka nitraadid. Kuna nitraate sisaldub mõningal hulgal sissevoolavas reovees, märksa kõrgemates kontsentratsioonides aga retsükleeritavas aktiivmudas, siis muutub tsoon rangelt anaeroobseks alles pärast seda, kui kogu nitraat on aktiivmuda poolt ära tarbitud. Seega denitrifitseerimisprotsess on oluline mitte ainult lämmastiku ärastamisel, vaid ka fosfori ärastamisel. Eesti biopuhastite aktiivmudade denitrifitseerimiskiirused on reeglina madalad, olles väiksemad kui nitritifitseerimiskiirused. Seejuures uuritud nitraatiooni kontsentratsioonide vahemikus denitrifikatsioonikiirus sõltus nitraatiooni kontsentratsioonist, vähenedes oluliselt, kui kontsentratsioon langes alla 2 mg/l. Aeroobse-anaeroobse tsükleerimise katsete puhul esines väike denitrifitseerimiskiiruse tõus, mille põhjuseks on aga ilmselt nitraadi kontsentratsiooni suurenemine tsükleerimise käigus.

Puhastusseadmete anaeroobses tsoonis toimub aktiivmudast fosfori vabanemine, see protsess on eelduseks fosfori kõrgeenenud bioärastamisele aeroobses tsoonis. Nagu näitavad meie poolt saadud katseandmed, algab lahustunud hapniku puudumisel fosfori vabanemine aktiivmudast juba enne nitraadi täielikku kadumist lahusest. Selle protsessi algusele vastav nitraatiooni kontsentratsiooni väärtus sõltus kasutatavast aktiivmudast. Kõikides katsetes toimus fosfori vabanemine aktiivmudast nitraatiooni kontsentratsioonil 1 mg/l, kuid vahemikus 1-3 mg/l võib erinevate aktiivmudade puhul täheldada protsessi erinevat kulgu. Kõrgematel nitraatiooni kontsentratsioonidel esineb fosfori ärastamine lahusest ka anoksilistes tingimustes. Madalate nitraadi kontsentratsioonide korral lahustunud hapniku puudumisel ilmselt on võimalik fosfori akumulatsioon pinnal olevate mikroorganismide poolt, samal ajal kui helveste sisemuses toimub fosfori vabanemine, kuna seal eksisteerivad anaeroobsed tingimused. Kui kõrgeenenud fosfori bioärastamisega puhastusseadmes ei ole anoksilisi tsoone tekkiva nitraadi denitrifitseerimiseks, nitritifitseerimiskiirus on aga kõrge, suureneb oluliselt retsükleeritava aktiivmuda nitraadisaldus. Sellisel juhul on vajalik anaeroobses tsoonis viieaja suurendamine.

THE INFLUENCE OF NITRATE ON BIOLOGICAL PHOSPHORUS REMOVAL

P. Laumann, A. Pruks, T. Tenno

Institute of Physical Chemistry, University of Tartu

The biological phosphorus removal can be enhanced by introducing an anaerobic zone in the front end of the sewage plant. The required conditions in the anaerobic zone are the absence of dissolved oxygen and nitrate. Some nitrates are in the influent wastewater and more in the recycled activated sludge. The really anaerobic conditions will be received only after complete denitrification of all nitrates by activated sludge microorganisms. Hence, the denitrification process is important not only for nitrogen removal, but for phosphorus removal too. The denitrification rates for the activated sludges from Estonian sewage plants are low, the nitrification rates are, as a rule, somewhat higher. The denitrification rate depends upon nitrate concentration and if the concentration is lower than 2 mg/l, the rate decreases abruptly.

The aerobic/anaerobic cycling raises the denitrification rate in some extent, but this raise is due to nitrate concentration increase during aerobic stage residence time. In the anaerobic zone of sewage plant must occur phosphorus release from activated sludge. Good phosphorus removal in the aerobic zone is obtained only if a sufficient phosphorus release in the anaerobic zone is observed. If there was not any dissolved oxygen in the solution, we observed the start of phosphorus release from activated sludge before complete denitrification of solution. Corresponding nitrate concentration values depend upon activated sludge conditions and are, as rule, 1-3 mg NO_3^-/l . On the occasion of higher nitrate concentrations the phosphorus removal from solution was observed even in anoxic conditions. At a limiting content of nitrate, phosphorus uptake would probably occur on the surface of sludge flocks, while in the interior phosphorus is released, as in the interior of sludge flocks strict anaerobic conditions can exist. The high nitrification rate in enhanced biological phosphorus removal plants without denitrification enlarges recycle sludge nitrate concentration and then the anaerobic zone residence time must be longer.

LIGNIINI SISALDAVATE PABERITE PLEEGITAMINE VESINIKPEROKSIIDI ABIL ERINEVATE STABILISAATORITE JUURESOLEKUL

J. Lehtaru¹, T. Ilomets²

¹Tartu Ülikooli Raamatukogu,

² Orgaanilise keemia instituut, Tartu Ülikool

Õigesti valitud pleegitaja abil pole võimalik mitte ainult parandada paljude kunstilist väärtust omavate pabermaterjalide (graafika) väljanägemist, vaid ka pidurdada paberis toimuvaid destruktsiooniprotsesse. Osa paberis sisalduvatest kromfooridest kiirendavad tselluloosi lagunemist foto-oksüdatsiooni ja happelise hüdrolyüsi toimel. See ongi põhjuseks, miks kromfooride eemaldamine või tema keemilise struktuuri muutmine pleegitamise abil on laialt käsitletud teema konserveerimise teaduses.

Uurimistö eesmärgiks oligi leida sobiv pleegitaja ligniini sisaldavate paberite jaoks, mis omaks üheaegselt minimaalset tselluloosi lagundavat toimet kui ka head pleegitusefektiivsust ning stabiilsust.

Tselluloosi destruktsiooni iseloomustamiseks määrati aldehüd- (-CHO) ja karboksüül- (-COOH) rühmade sisaldus. Valgeduse mõõtmiseks kasutati spektrofotomeetrit, mille juurde kuulus sfääriline valguse hajumise seade. Mõõtmised teostati 457 nm juures kasutades võrdluseks baariumsulfaadi etaloni.

Testimiseks kasutati kahte ligniini sisaldavat paberit ning pleegitamine viidi läbi nelja erineva pleegituslahusega, kasutades vesinikperoksiidi stabiliseerimiseks naatriumsilikaati ja magneesiumsulfaati; naatriumtiosulfaati; EDTA; naatriumboorhüdriidi.

Paberi valgedus, -CHO ja -COOH rühmade sisaldus määrati enne ja pärast pleegitamist ning saadud tulemusi võrreldi paberi termilisel vanandamisel saadud tulemustega.

Katsetest selgus, et kõige paremaid tulemusi andis pleegituslahus, kus vesinikperoksiid stabiliseeriti naatriumboorhüdriidiga. On oluline märkida, et naatriumboorhüdriidi kasutades saadi heade optiliste näitajate kõrval madalamaid -CHO ja -COOH sisalduse väärtused. Tulevikus tuleks aga märksa rohkem uurida raua ja vase kationide väljaviimist või sidumist paberis EDTA kui kompleksimoodustaja abil.

BLEACHING OF LIGNEOUS PAPERS BY HYDROGEN PEROXIDE USING DIFFERENT STABILIZERS

J. Lehtaru¹, T. Ilomets²

¹Tartu University Library

² Institute of Organic Chemistry, University of Tartu

A suitably chosen bleaching agent not only improves the aesthetic impression of artifact on paper but raises its resistance against natural aging. Some chromophores promote photooxidation or acid hydrolytic decomposition of the glycosidic bond in cellulose. It is the reason why elimination of the chromophorically active substituent or change in the chemical structure of chromophore by bleaching is widely discussed topic in the conservation research.

Aim of this study was to find out suitable bleaching agent for ligneous papers which have less degradative effect, good bleaching efficiency and lower colour reversion.

Degradative effect was characterized by measuring of aldehyde (-CHO) and carboxyl (-COOH) groups on paper. Brightness measuring was carried out using spectrophotometer fitted with an integrated sphere reflectance attachment using barium sulphate as a reference standard. The usual wavelength for detection of yellowing of paper 457 nm was chosen.

Two different ligneous papers and four bleach solutions were used. Hydrogen peroxide was stabilized by an addition of sodium silicate and magnesium sulphate; sodium thiosulphate; EDTA; sodium borohydride.

Brightness, -CHO and -COOH content were measured before and after bleaching and compared with results, which were obtained after aging.

The best results (high brightness level, low colour reversion and low content of -CHO and -COOH groups) were obtained by using sodium borohydride as a reducing agent for stabilizing of H₂O₂. Using of EDTA for stabilizing of hydrogen peroxide needs much more investigations in the future.

STEERILISELT TAKISTATUD N-ARÜÜLAMIIDID: STRUKTUUR JA ISOMEERIA

J. Leis, M. Karelson

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Käesolevas töös uuriti süstemaatiliselt steeriliselt takistatud arüülamiidide, $R^1N(Ar)C(O)R^2$ ($Ar = 1$ -naftüül, o -tolüül, m -tolüül ja 2,6-ksüülüül), struktuure ja isomerisatsiooniprotsesse. Kõik amiidid sünteesiti N -alküülamiinidest ja vastavatest hapetest või nende klooranhüdriididest. Uuringud viidi läbi 1H ja ^{13}C NMR spektroskoopia erinevate meetodite abil.

Leiti, et prokiraalsete tsentrite juures asuvatele diastereotoopsetele rühmadele (metüleenprootonid etüül- ja neopentüülrühmas ning metüülradikaalid isopropüülrühmades) vastavad NMR spektrites erinevad keemilised nihked. Sellest järeldub, et vaadeldud amiidide molekulid on mitteplanaarsed. Kuna NMR spektrid näitasid lisaks kahte signaalkomplekti N -arüülformamiididele, mis on tingitud *cis*- ja *trans*-rotameeridest $N-C(O)$ sideme juures ning ühte komplekti signaale vastavatele isobutüül- ja bensoüülamiididele, siis kasutati kahedimensionaalset NMR spektroskoopiat (NOE - nuclear overhauser enhancement), et määrata, milline on *cis*- ja milline *trans*-konformeer. Leiti, et ülekaalus olev konformeer vastab *trans*-vormile (E) ja vähemuses olev *cis*-vormile (Z). Saadud tulemus kinnitab oletust, et arüülringi diamagnetilise mõju tõttu on E vormi formüülvesiniku signaal nihutatud tugevama välja poole võrreldes sama tüüpi Z vormi prootoni signaaliga.

Isomerisatsiooniprotsessi tasakaalu E- või Z- konformatsiooni suunas võivad mõjutada vähemalt kaks faktorit - steeriline ja elektrostaatiline. Formamiidide puhul on oluliselt tähtis elektrostaatiline faktor, mis on sisuliselt kahe nukleofiilse tsentri, aromaalse ringi ja osaliselt negatiivse laenguga hapniku, tõukumine. Alküülrühma R^1 suurenemine nihutab siiski tasakaalu Z- konformatsiooni suunas ning põhjustab reas $Et < CH_2-^tBu < ^iPr < ^tBu$ Z konformeeri suhtelise hulga kasvu 10%-lt ($R^1 = Et$) 36%-ni ($R^1 = ^tBu$), kus solvendiks kasutati kloroformi. Steeriline faktor muutub oluliseks kui suuremad karbonüülrühmad nagu isobutüül ja bensoüül on seotud lämmastikuga. Sellisel juhul peaks karbonüülse tsentriga seotud radikaal olema eelistatult *trans*-asendis lämmastiku juures asuva alküülrühma suhtes. ASIS-i (aromatic-solvent-induced shift) kasutamine kinnitas seda oletust.

Leitud molekulaarsed struktuurid on vastavuses lämmastik-arüül sidemete rotatsioonibarjääridega, mis on arvutatud dünaamilise NMR spektritest. Kui formamiidides steeriliselt enam takistatud Z- konformatsioonide energeetilised barjäärid leiti olevat ca 18 kcal/mol, siis isobutüül- ja bensoüülamiidide korral ei täheldatud koalestsentsi isegi 90 °C juures, mis vastab rotatsioonibarjääridele kaugelt üle 20 kcal/mol. Saadud tulemused omavad suurt praktilist tähtsust võimaldades rotatsiooniliselt takistatud enantiomeeride preparatiivset lahutamist kiraalse vedelik-kromatograafia abil.

HINDERED N-ARYLAMIDES: STRUCTURE AND ISOMERISM

J. Leis, M. Karelson
University of Tartu

This work represents the results of the systematic investigation of the structure and isomerisation processes of the sterically hindered arylamides, $R^1N(Ar)C(O)R^2$, where Ar = 1-naphthyl, o-tolyl, m-tolyl and 2,6-xylyl. All amides were prepared by the general methods from N-alkyl amines and corresponding acids or their chloroanhydrides. The investigations were carried out by the different methods of 1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

The diastereotopic groups at the prochiral centres showed up the nonequivalence of the chemical shifts detected in the NMR spectra. Therefore, it is out of doubt, that the molecules of the considered sterically hindered amides are nonplanar. Furthermore, the NMR spectra displayed two sets of signals for N-arylformamides, that is caused by the existence of *cis* and *trans* rotamers at N-C(O) bond, and only one set of signals for the corresponding isobutyryl and benzoyl amides. In order to know, which conformer is *cis* and which one *trans*, the nuclear overhauser enhancement (NOE) was used to assign the *trans*-form (E) to the major conformer and *cis*-form (Z) to the minor one. These assignments were also supported by the arguments, that the signal of the formic hydrogen of E-form should be shifted to the higher field with respect to the same kind proton of the Z-form, because of the diamagnetic influence of the aryl ring.

There are at least two reasons that may affect the equilibrium of the isomerisation process leading to the E- and Z-conformations. One of them has the sterical and the other one the electrostatic manner. In the case of formic amides, the electrostatic factor, essentially the repulsion of two nucleophilic centres as aromatic ring and partially negatively charged oxygen, is of a substantial importance. Nevertheless, the increase in the size of the alkyl group (R^1) causes the shift of an equilibrium towards the Z-conformation. Therefore, increasing of the volume of a substituent in order $Et < CH_2-tBu < iPr < tBu$, causes the increase in the relative amount of the Z-conformer from 10% for $R^1=Et$ to 36% for $R^1=tBu$ (chloroform used as the solvent). The sterical factor becomes important when the bigger carbonyl groups, such as isobutyryl and benzoyl, are linked to nitrogen. In this case, the radical at the carbonyl centre should preferably be *trans* to the alkyl group at nitrogen. The use of an aromatic-solvent-induced shift (ASIS) confirmed this expectation.

Such molecular building agrees with the rotational barriers at nitrogen-aryl bonds, calculated from the spectra of the dynamic NMR measurements. If in formamides the barriers for the more hindered Z-conformations were found about 18 kcal/mol, then in case of isobutyryl and benzoyl amides we could not observe the broadening of the NMR signals even at 90 °C, which means the rotational barriers much higher than 20 kcal/mol. These results are of a large practical significance as it allows the preparative separation of the rotationally hindered enantiomers by the technics of a chiral liquid chromatography.

SPEKTROFOTOMEETRILINE MEETOD TUGEVATE HAPETE SUHTELISE HAPPELISUSE MÄÄRAMISEKS

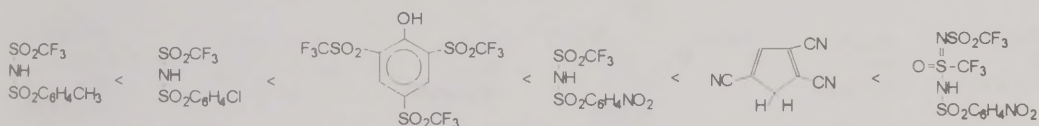
I. Leito, I. Koppel, V. Pihl
Keemilise füüsika insituut, Tartu Ülikool

Tugevad happed ning nende derivaadid pakuvad huvi nii praktilisest [1] (reagentidena orgaanilises sünteesis, katalüsaatoritena tööstuses) kui ka teoreetilisest [2] seisukohast. On saavutatud märkimisväärset edu superhappelite keskkondade ja ülitugevate hapete loomisel. Tugevate hapete omaduste uurimise juures on olulisel kohal nende happelisuse (seda väljendatakse enamasti dissotsiatsioonikonstandiga) mõõtmine. Siin aga kerkivad esile märkimisväärsed raskused ja käesolevaks ajaks on olemas vähe usaldusväärseid andmeid tugevate hapete happelisuse kohta.

Hästi teadaolevatel põhjustel saab tugevate hapete dissotsiatsioonikonstante mõõta vaid mittevesilahustes. Põhilised probleemid sellistel mõõtmistel on mõiste "keskkonna happelisus" mõningane ebamäärasus mittevesikeskkondades, happelisuse halb reprodutseeritavus ja usaldusväärsete happelisuse määramise meetodite puudumine. Seega oleks vaja meetodit hapete dissotsiatsioonikonstantide määramiseks, mis ei eeldaks keskkonna happelisuse otsest mõõtmist.

Käesolevas töös on välja töötatud spektrofotomeetriline meetod hapete suhtelise happelisuse mõõtmiseks, mille puhul ei ole vaja mõõta keskkonna happelisust. Hapete A_1H ja A_2H suhtelist happelisust väljendatakse nende dissotsiatsioonikonstantide jagatisena $K(A_1H)/K(A_2H)$. Happed lahustatakse samas lahuses ja seetõttu taandub vesinikiooni aktiivsus avaldisest välja. Ioniseerunud ja ioniseerumata vormide suhted leitakse lahuste UV-VIS spektritest. Kuna happed on samaaegselt lahuses, siis on vaja mõõtmised teostada mitmel lainepikkusel ning saadavatele tulemustele rakendada matemaatilist töötlust.

Sel meetodil oleme me mõõtnud mõningate hapete (sulfoonhapped, sulfoonhapete imiidid, asendatud aniliiniumioonid, asendatud fenoolid) suhtelist happelisust atsetonitriilis ja leidnud järgmise happelisuste rea:



Kõige happelisemate mõõdetud hapete pK-d atsetonitriilis ulatuvad alla 4. Kasutades kirjeldatud meetodit on koostamisel tugevate hapete happelisuse pidev skaala atsetonitriilis.

Kirjandus

1. Olah, G.A.; Prakash, S.K.; Sommer, J. *Superacids*; Wiley: New York, 1985 and references therein.
2. Koppel, I.A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3047-3057 and ref. therein.

A SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINING RELATIVE ACIDITIES OF STRONG ACIDS

I. Leito, I. Koppel, V. Pihl

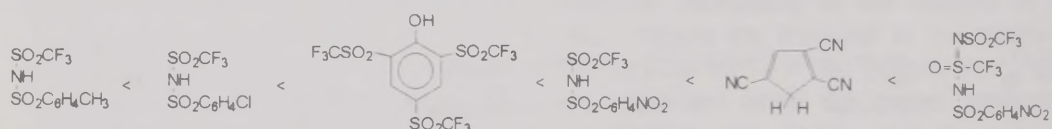
Institute of Chemical Physics, University of Tartu

Strong acids and their derivatives are receiving increasing attention from both practical[1] (reagents in organic synthesis, catalysts in industry) and theoretical[2] points of view. Therefore significant theoretical and experimental effort has been devoted to development of strongly acidic media and molecules with high intrinsic acidity. In addition it is essential to measure the strength (usually expressed as dissociation constant) of the acids created. However substantial experimental difficulties arise and to date little consistent acidity data is available for strong acids.

For well-known reasons dissociation constants of strong acids can only be measured in nonaqueous solvents. The main problems arising are the lack of firm theoretical basis for the very term "acidity" in these media, its poor reproducibility and lack of reliable methods for determining it. As a consequence, it would be desirable to design a method for measuring dissociation constants of acids which would not lead to direct measurement of acidity of the medium.

We have developed a spectrophotometric method, which permits to measure relative acidities of two acids without measuring the acidity of the medium. The relative acidity of acids A_1H and A_2H is expressed as $K(A_1H)/K(A_2H)$, where $K(A_1H)$ and $K(A_2H)$ are their dissociation constants. The two acids are dissolved in the same solution so that the activities of hydrogen ion cancel out. The ratios of ionized and nonionized forms of the acids are measured from UV-VIS spectra of the solutions. As the two acids are simultaneously present in the same solution, measurements have to be made at several wavelengths and a mathematical treatment is necessary to extract the data from the spectra.

Using this method we have determined relative acidities of a handful of strong acids (sulfonic acids, imides of sulfonic acids, substituted anilinium ions, substituted phenols) in acetonitrile and established the following acidity order:



The most acidic acids measured by us have pK-s less than 4 in acetonitrile. Work is in progress to establish a continuous scale of relative acidities of strong acids in acetonitrile.

References

1. Olah, G.A.; Prakash, S.K.; Sommer, J. *Superacids*; Wiley: New York, 1985 and references therein.
2. Koppel, I.A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3047-3057 and references therein.

[³H]RAKLOPRIIDI JA ROTI VÖÖTKEHA MEMBRAANSETE DOPAMINERGILISTE RETSEPTORITE VAHELISE SEONDUMISE MODULATSIOON NAATRIUMI IOONIDE POOLT

M. Lepiku

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Naatriumi ionide mõju [³H]raklopriidi seondumisele dopaminergiliste retseptoriga roti aju vöötkeha membraanides uuriti nii tasakaaluliste kui ka kineetiliste meetoditega. Uuritud ühe- ja kahevalentsetest ionidest suurendasid [³H]raklopriidi seondumist aju membraanidega ainult naatrium ja liitum, kusjuures liitumi mõju oli märgatavalt väiksem kui naatriumil.

[³H]raklopriidi seondumise kineetiliste konstantide hüperboolne sõltuvus radioligandi kontsentratsioonist erinevate NaCl kontsentratsioonide juures kinnitas, et seondumine on vähemalt kaheastmeline. Esimeseks astmeks on radioligandi ja retseptori kiire tasakaaluline seondumine, millele järgneb retseptor-ligand kompleksi aeglane isomerisatsioon. Töös leiti, et naatriumi ionid ei avalda mõju agonisti afiinsusele ei seondumise esimeses astmes ega isomerisatsiooni protsessil, kuid aeglustavad tunduvalt deisomerisatsiooni kiirust. Traditsioonilisi tasakaalulisi retseptori määramise meetodeid kasutades avaldub selline fenomen näiliku afiinsuse (K_D) ja retseptori tiheduse (B_{max}) modulatsioonina.

MODULATION OF [³H]RACLOPRIDE BINDING TO DOPAMINERGIC RECEPTORS IN RAT STRIATAL MEMBRANES BY SODIUM IONS

M. Lepiku

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

Mechanism of modulation [³H]raclopride binding to dopaminergic receptors in rat brain striatal membranes by sodium ions were studied by the combination of equilibrium and kinetic measurements. Among different mono- and divalent cations studied, only sodium and lithium ions enhanced [³H]raclopride binding to rat striatal membranes, while the effect of lithium ions was considerably smaller if compared with that for sodium ions. The hyperbolic plot of the [³H]raclopride binding rate constants over the radioligand concentration, observed at different NaCl concentrations, can be proposed to correspond to the two-step reaction mechanism, involving fast binding equilibrium followed by a slow isomerization of the complex. It has been found that sodium ions did not influence the antagonist affinity for the receptor sites on the first binding step, as well as the rate of isomerization of the receptor-ligand complex, but slowed down the rate of deisomerization. This, in turn, revealed as modulation of the apparent affinity (K_d) and receptor density (B_{max}), determined under the equilibrium conditions by the conventional binding assay procedure.

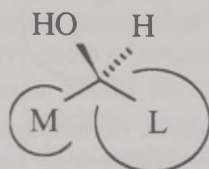
"LIPOLASE" ALLUB SEKUNDAARSETE ALKOHOLIDE ENANTIOEELISTUSE ÜLDISELE REEGLILE NII VESI- KUI KA SUPERKRIITILISE (SK)CO₂ KESKKONNAS

Ü. Lille¹, A. Metsala¹, O. Parve¹, V. Tõugu², H. Vija²

¹ Keemia Instituut

²Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut

Lipaaside ja esteraaside spetsiifilisuse lähem selgitamine on praegu keemik- orgaanikute aktuaalseks ülesandeks, kuna need enantioselektiivsed katalüsaatorid leiavad kõige laiemat rakendust orgaanilises sünteesis. Sekundaarsete alkoholide jaoks on vesilahuses kehtiv alltoodud üldine empiiriline reegel [1].



Meie oma uurimistöös homokiraalsete alkoholide ja estrite saamiseks kas hüdrolüüsi või esterifitseerimise režiimil kasutasime insener- geneetiliselt loodud tööstuslikku ensüümi "Lipolase" (Novo), mis pärineb organismist *Humicola lanuginosa*. Hüdrolüüsi/esterifitseerimise reaktsioon teostati vesi- ja SKCO₂ keskkonnas 15 ühendiga, milleks olid estrid/alkoholid, mis sisaldasid peamiselt [4.2.0] bitsükloheptaani skeletti. Saadud produktide stereokeemia oli mõlemas keskkonnas kooskõlas ülaltoodud reegluga.

Reaktsiooniproductide enantiomeerne puhtus määrati kasutades (R)-MTPA estrite kõrgsurve-vedelikkromatograafiat või ¹³C TMR spektroskoopiat. Produktide stereokeemia määrati tuntud ühendite järgi.

Molekulaarsed struktuurid ehitati ja minimiseeriti kasutades vastavalt Nemesis 1.1 ja Mopac 6 programmi.

Kirjandus

1. A. N. E. Weissfloch, R. J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 6969 - 6969.

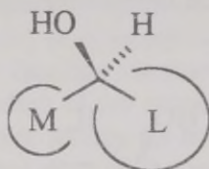
"LIPOLASE" OBEYS THE GENERAL ENANTIOPREFERENCE RULE OF SECONDARY ALCOHOLS IN WATER AND SUPERCRITICAL (SC)CO₂ MEDIA AS WELL

Ü. Lille¹, A. Metsala¹, O. Parve¹, V. Tõugu², H. Vija²

¹ Institute of Chemistry

² Institute of Chemical and Biological Physics

One current goal of organic chemists is to map the specificity of lipases and esterases, the most widely used enantioselective catalysts for synthetic applications. For secondary alcohols the empirical rule shown below is in water media generally followed [1].



We had used in our studies towards homochiral alcohols (or esters, depending on the mode of work) a genetically engineered industrial lipase, "Lipolase"(Novo), originated from *Humicola lanuginosa*. The data on the hydrolysis/esterification reaction, conducted in aqueous buffer media and in SCCO₂, of a set of 15 compounds including esters/alcohols with [4.2.0] bicycloheptane skeleton, showed that stereochemical preference was consistent with the rule above.

It is noteworthy, that in SCCO₂ media the substrates with polar substituents in cyclobutane moiety reacted much faster in comparison to the substrates bearing acyloxy-groups in this position. In the watery media the opposite trend was followed.

The enantiomeric purity of reaction products was estimated by HPLC of (R)-MTPA esters or by ¹³C NMR spectroscopy of the latter. The stereochemistry was assigned from the known compounds.

Molecular structures were minimized and overlaid using Mopac 6 and Nemesis 1.1 programmes correspondingly.

References

1. A. N. E. Weissfloch, R. J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 6969 - 6969.

KOHT-SUUNATUD MUTAGENEESIL BASEERUV MEETOD PROTEIINI KINAASIDE SUBSTRAADISPETSIIFILISUSE UURIMISEKS

M. Loog

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Käesolev töö on katse välja arendada koht-suunatud mutageneesi tehnikat kasutav meetod proteiini kinaaside substraadispetsiifilisuse uurimiseks. Selleks kasutatakse mudelsubstraadina proteiini kinaas A (PKA) substraati L-tüüpi püruvaat kinaasi (L-PyK), mille fosforüleeritava seriini lähiümbrust muteeritakse.

Mutageneesi ja sellele järgneva valguekspressiooni sooritamiseks kloonitakse L-PyK cDNA ekspressioonivektorisse pALTER-Ex1 (Promega) *tac* promotori alla. Saadud konstrukt transformeeritakse *E.coli* JM109 tüvesse ning L-PyK ekspressiooni olemasolu kontrollimiseks selles süsteemis indutseeritakse rakke 1M IPTG-ga. Indutseeritud rakkudest saadud valguekstrakti fosforüleeritakse PKA-ga kasutades ^{32}P -ATP-d. Elektrofooresis SDS-poliüakrüülamiid geelil ja järgnev autoradiograafia näitasid fosforüleeritud valgude joont molekulkaaluga 58000 Da. Roti maksast puhastatud ja hiljem fosforüleeritud L-PyK andis sama kaugele migreerunud joone. Kontrollkatses mitte-transformeeritud JM109 rakkudest tehtud ekstraktiga ülalnimetatud joont ei märgatud. L-PyK olemasolu indutseeritud rakkudes tõestas ka Western transfer tehnika, milles kasutati roti maksa L-tüüpi püruvaadi kinaasi vastu toodetud küüliku antikehi. Püruvaadi kinaasi aktiivsus indutseeritud rakkudest valmistatud ekstraktis ületas 5 korda normaalse bakteriaalse püruvaadi kinaasi aktiivsuse taseme, mis oli mõõdetud mitte-transformeeritud JM109 rakkudest tehtud ekstraktis.

Proteiini kinaas A substraadispetsiifilisuse uurimiseks tekitatakse L-PyK fosforüleeritavas tsentris (RRAS¹²VAQ) oligonukleotiidide vahendusel kuus mutatsiooni (X-iga tähistatud positsioonides: XRASVAQ, RXASVAQ, RRXSVAQ, RRASXAQ, RRASVXQ and RRASVAX) nii, et huvipakkuva aminohappe koodon on asendatud amber stop koodoniga (TAG). Mutandid ekspresseeritakse 12 erinevad *E.coli* Amber Supression tüves (Promega), millest igaüks sisestab erineva aminohappe TAG koodoni kohale. Ekspresseeritud mutantide fosforüleerimise kineetilised konstandid mõõdetakse proteiini kinaas A-ga. Kirjeldatud meetodit võib edaspidi kasutada ka teiste proteiini kinaaside substraadispetsiifilisuse uurimiseks. Muteeritud proteiinsubstraadid võivad osutada usaldusväärsemateks mudeliteks kui seni laialt kasutatud peptiidsubstraadid, kuna substraadi tertsiaarsest struktuurist tulenevat mõju reaktsiooni kiirusele pole viimaste puhul võimalik vaadelda.

A SITE-DIRECTED MUTAGENESIS-BASED SCREENING METHOD FOR THE STUDY OF SUBSTRATE SPECIFICITY OF PROTEIN KINASES

M. Loog

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

The present work is a trial to develop a site-directed mutagenesis based screening method for investigation into the substrate specificity criteria of protein kinases. For this purpose we generate the mutations around the phosphorylation site of the L-type pyruvate kinase (L-PyK) and measure their phosphorylation kinetics in reaction with protein kinase A (PKA).

To perform the oligonucleotide mediated mutagenesis and subsequent expression the cDNA of L-type pyruvate kinase was cloned under *tac* promoter into the pALTER-Ex1 expression vector (Promega). The obtained construct was transformed into *E.coli* JM109 strain and the cells were induced with 1M IPTG to control the expression of the L-PyK in this system. The protein extract from the induced cells was phosphorylated with PKA using ^{32}P -ATP. The electrophoresis in SDS-polyacrylamid gel and the subsequent autoradiography showed a phosphorylated protein band with MW 58000 Da. The same protein purified from rat liver show similar migration in the gel. The phosphorylated band was not detected in protein extract from the control experiment with nontransformed cells. The presence of L-PyK in the extract of induced cells was also detected using Western transfer and polyclonal antibodies risen in rabbit against rat liver L-type pyruvate kinase. The activity of pyruvate kinase measured in the extract from the induced cells exceeded 5 times the basal activity of bacterial pyruvate kinase measured in the extract from nontransformed JM109 cells.

For screening the structural requirements for PKA specific substrates the six amber mutants are generated around the phosphorylation site of L-PyK (RRAS¹²VAQ, (in positions indicated with X: XRASVAQ, RXASVAQ, RRXSVAQ, RRASXAQ, RRASVXQ and RRASVAX) using oligonucleotide mediated mutagenesis in a way where the codon of the amino acid of interest is replaced with the amber stop codon (TAG). The mutants are expressed using 12 different *E.coli* amber expression strains (Promega) each of which introduces one certain amino acid in position of amber suppression codon. The phosphorylation rates at different protein concentrations are measured in reaction with PKA. Described approach can be further used for determination of substrate specificity of other protein kinases. The protein mutants can serve as more reliable models than widely used short oligopeptide substrates as in the latter case the influence of the tertiary structure elements on the reaction rate is not considered.

KUKERSIIDI TERMOLÜÜSIL MOODUSTUVATE ASFALTEENIDE LAGUNEMISE MÕNINGATEST SEADUSPÄRASUSTEST

H. Luik, L. Maripuu, N. Vink, E. Lindaru
Keemia Instituut

Kukersiidi termilisel töötlemisel saadavates õlides on asfalteenide sisaldus erinev.

Leiti, et sõltuvalt termolüüsi tingimustest sisaldub õlis asfalteene 2-56%; minimaalne kogus asfalteene tuvastati poolkoksistamise õlis ja maksimaalne termilise lahustamise ekstraktis.

Leiti, et mida rohkem moodustub termilisel lahustamisel ekstrakti, seda enam sisaldub selles asfalteene; inertse lahusti asendamisel kukersiidi ekstraktsioonil keemiliselt aktiivse lahustiga, samuti ka kukersiidi hüdrotöötlemisel, sõltub asfalteenide sisaldus saadavas vedelproduktis keemiliste muutuste iseloomust.

Tehti kindlaks, et õli moodustumise protsessi vältel kukersiidi termolüütilisel lagundamisel asfalteenide ja malteenide suhe pidevalt muutub tingituna asfalteenide formeerumis- ja lagunemiskiiruste erinevusest; valdav osa asfalteenidest laguneb termolüüsi käigus erinevateks lõppproduktideks - malteenideks, gaasiks, veeks ja koksiks. Sekundaarsete malteenide koostises tuvastati alifaatseid ja aromaatsaid süsivesinikke, samuti hapnikuühendeid.

Järeldati, et asfalteenid on intermediaadiks kerogeenist õli moodustumisel.

SOME REGULARITIES OF THE DECOMPOSITION OF ASPHALTENES FORMED ON KUKERSITE SHALE THERMOLYSIS

H. Luik, L. Maripuu, N. Vink, E. Lindaru
Institute of Chemistry

The content of asphaltenes in oils obtainable on thermal treatment of kukersite shale is different.

It was found that depending upon the conditions of thermolysis the asphaltene content in oil amounts 2-56%, the minimum value being fixed for kukersite retorting oil and maximum one for the extract of thermal dissolution.

Also, it was found that with increasing the yield of extract on thermal dissolution of kukersite increases the content of asphaltenes in extract, but when some of chemically active solvents were used, instead of inert one, the content of asphaltenes in extract similarly to that in kukersite hydrogenation product depends on the potency of chemical effect occurred.

It was established that the asphaltene/maltene ratio does change continually during the kukersite decomposition and oil formation process due to asphaltenes formation and asphaltenes decomposition velocities are different; the most part of asphaltenes decompose during thermolysis forming different final products like maltenes, gas, water and coke; aliphatic and aromatic hydrocarbons as well as oxygen compounds were detected in the composition of secondary maltenes.

It was concluded that asphaltenes are intermediate matter on oil formation from kerogen.

MONOKRISTALSETE VISMUT-, ANTIMON- JA KAADMIUMELEKTROODIDE ELEKTRILINE KAKSIKKIHT

E. Lust, K. Lust, A. Jänes

Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Tsüklilise voltamperomeetria-, impedantsi- ja kronokulonomeetriameetodil uuriti elektrilise kaksikkihi struktuuri elektrokeemiliselt poleeritud Bi, Sb ja Cd monokristalsetel elektroodidel pindinaktiivsete elektrolütide vesi-, metanooli-, etanooli-, isopropanooli- ja atsetonitriililahustes.

Saadud andmeid analüüsiti vastavalt Leiva—Schmickleri mudelile, kus metalli vaadeldakse struktuuritu kontiiniumina ja ioone ning lahusti molekule "jäikade" keradena [1]. Leiti, et uuritud süsteemide korral arvatud metalli pindkihi mahtuvus C_m sõltub lahusti keemilisest loomusest ja struktuurist, mis viitab olulistele kõrvalekalletele Leiva—Schmickleri kontseptsioonist.

Seejärel analüüsiti Amokrane—Badiali mudeli [2] rakendatavust Bi/pindinaktiivne elektrolüt piirpinna kirjeldamiseks. Leiti, et lahusti monokihi mahtuvus C_s kasvab reas $Sb(111) < Sb(2\bar{1}\bar{1}) < Sb(01\bar{1}) < Bi(111) < Bi(01\bar{1}) < Bi(2\bar{1}\bar{1}) < Bi(001) < Hg < Cd(0001) < Cd(10\bar{1}0) < Cd(11\bar{2}0)$, kui elektroodi pinna lüofiilsus kasvab. Leiti, et C_s väheneb lahustite reas $H_2O > MeOH > EtOH > i-PrOH > AN$, kui lahusti molekulide spetsiifilise adsorptsiooni energia väheneb. Metalli pindkihi efektiivne paksus $l_m = 1/4\pi C_m$ kasvab reas $Ga < Cd(11\bar{2}0) < Cd(10\bar{1}0) < Cd(0001) < Bi(001) < Hg < Bi(01\bar{1}) < Bi(\bar{1}0\bar{1}) < Bi(111) < Sb(001) \leq Sb(01\bar{1}) < Sb(111)$, kui elektroodi metallilised omadused vähenevad.

Erinevates lahustites vismuti monokristalsetel elektroodidel saadud andmete analüüsil selgus, et leitud l_m väärtused sõltuvad oluliselt lahusti keemilisest loomusest ning struktuurist. Seega võib saadud tulemuste põhjal järeldada, et mudelid, mis jagavad elektrilise kaksikkihi "tiheda", s.o. sisemise osa kaheks teineteisest sõltumatuks kihiks mahtuvustega C_m ja C_s , on rakendatavad ainult esimeses, küllalt jämedas lähenduses ning elektrilise kaksikkihi omaduste analüüsiks erinevate lahustite korral tuleb jätkata uute mudelite väljaarendamist, millistes puudub järsk piir metalli pindkihi ja solvendi molekulide vahel.

Kirjandus

1. Leiva and W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, **205**, 323.
2. Amokrane and J. P. Badiali, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **297**, 377.

ELECTRIC DOUBLE LAYER ON THE SINGLE CRYSTAL BISMUTH, ANTIMONY AND CADMIUM ELECTRODES

E. Lust, K. Lust, A. Jänes

Institute of Physical Chemistry, Tartu University

The electric double layer structure (EDL) at the electrochemically polished Bi, Sb and Cd electrodes in aqueous, methanolic (MeOH), ethanolic (EtOH), isopropanolic (i-PrOH) and acetonitrilic (AN) surface inactive electrolyte solutions has been studied by using cyclic voltammetry, impedance and chronocoulometry.

At the first approximation the EDL structure was described according to the Leiva-Schmickler model [1], where the metal is represented as a "jellium" and the electrolyte solution is described as an ensemble of hard sphere ions and dipoles. In the case of AN, EtOH, i-PrOH, MeOH and H₂O the calculated capacity values of the metal surface layer C_m depend on the chemical nature and geometrical structure of the solvent. Accordingly, in the case of experimental systems studied, there are big deviations from this simple theoretical model. Therefore the Amokrane-Badiali model [2] was introduced. The capacity of solvent monolayer C_s increases in sequence $Sb(111) < Sb(2\bar{1}\bar{1}) < Sb(01\bar{1}) < Bi(111) < Bi(01\bar{1}) < Bi(2\bar{1}\bar{1}) < Bi(001) < Hg < Cd(0001) < Cd(10\bar{1}0) < Cd(11\bar{2}0)$ since the lyophilicity of electrodes increases. The value of C_s decreases in the sequence of solvents $H_2O > MeOH > EtOH > i-PrOH > AN$, if the specific adsorption energy of solvent molecules decreases. The effective thickness of the thin metal surface layer $l_m = 1/4\pi C_m$ increases in sequence of $Ga < Cd(11\bar{2}0) < Cd(10\bar{1}0) < Cd(0001) < Bi(001) < Hg < Bi(01\bar{1}) < Bi(\bar{1}0\bar{1}) < Bi(111) < Sb(001) \leq Sb(01\bar{1}) < Sb(111)$ as the metallic nature of electrodes decreases.

Analyzing the capacity data for single crystal Bi electrodes for various solvents it was established that the obtained values of l_m noticeably depend on the chemical nature and geometrical structure of the solvent. In spite of this result it seems that dividing the inner layer capacity into two components, independent of each other, is a very rough approximation and for the analysis of the EDL properties in various solvents a more complicated model must be elaborated and researched.

References

1. Leiva and W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, **205**, 323.
2. Amokrane and J. P. Badiali, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **297**, 377.

ASÜMMEETRILISTE ALKÜLEERIMISREAKTSIOONIDE MEHCHANISMI UURIMINE POOLEMPIIRILISTE KVANTKEEMILISTE ARVUTUSTEGA

I. Martin, O. Parve, L. Vares

Keemia Instituut, Bioorgaanilise keemia osakond

Enamikes asümmeetrilistes alküleerimisreaktsioonides kasutatakse kõrge stereoselektiivsuse saavutamiseks kiraalseid ligande. Alküleerimisreaktsiooni stereospetsiifilisus on määratud kiraalse ligandi ja stereotoopse tsentri funktsionaalsete rühmade steeriliste ja stereoelektronsete efektide poolt. Uurides nimetatud reaktsioonide siirdeolekuid kvantkeemiliste arvutuste abil, on võimalik neid efekte hinnata.

Tetrahüdropüranüül-rühma (THP) on laialdaselt kasutatud orgaanilises sünteesis hüdroksüül-rühma kaitsva grupina. Kuna THP-rühm sisaldab ühte stereotsentrit, siis võib õigustatult küsida: miks on seda rühma nii vähe kasutatud asümmeetrilistes alküleerimisreaktsioonides kiraalse ligandina? Käesolevas töös on näidatud THP-rühma kasutatavust mandelhape Li-enolaadi asümmeetrilisel alküleerimisel. Poolempiiriliste kvantkeemiliste arvutuste abil modelleeriti reaktsiooni stereospetsiifilisust.

MECHANISTIC STUDIES OF ASYMMETRIC ALKYLATION REACTIONS BY SEMI-EMPIRICAL QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

I. Martin, O. Parve, L. Vares

Institute of Chemistry, Department of Bioorganic Chemistry

In most asymmetric alkylation reactions chiral ligands have been used to create high stereoselectivity. Stereospecificity of the alkylation reaction is determined by the stereoelectronic and sterical effects of functional groups of chiral ligand as well as stereotopic center. Estimation of those effects is possible by quantum chemical calculations of transition states.

Tetrahydropyranyl group (THP) has been widely used in organic syntheses as protecting group of hydroxy functionality. It is noteworthy that THP bearing one stereocenter is not used as chiral ligand in asymmetric alkylation reactions. We have used THP-group in asymmetric alkylation of Li-enolate of mandelic acid. The stereospecificity of the reaction was modeled by semi-empirical quantum chemical calculations of transition states.

TÖÖSTUSLIKU REOVEE MÕJU AKTIIVMUDA HAPNIKUTARBELE

A. Maširin, K. Orupõld, T. Tenno
Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Reovees sisalduva orgaanilise aine bioloogiline lagundamine aktiivmuda toimel aeratsioonibasseinides peab toimuma piisava kiirusega saavutamaks reovee puhstamise nõutud efektiivsust. Reovete bioloogilise degradeeritavuse hindamiseks teatud kindla aktiivmuda toimel on käesolevas uurimistöös välja töötatud meetod, mis põhineb aktiivmuda hapnikutarbe mõõtmisel. Kasutatud aktiivmuda pärines Kohtla-Järve regionaalsest puhastusseadmest.

Aktiivmuda hapnikutarbe määramiseks mõõdeti kindlad hulgad eelnevalt aereeritud reovett ja muda ning asetati need termostateeritud kolbi, mis suleti hermeetiliselt. Aktiivmuda mikroorganismid kasutades reovees leiduvaid aineid, tarbivad vastavate bioloogiliste protsesside käigus hapnikku. Hapniku tarbimise intensiivsus iseloomustab aktiivmuda aktiivsust, sõltudes reovees sisalduvatest substraatidest. Hapniku vähenemist kolvis katsete käigus mõõdeti elektrokeemilise hapnikuanduriga. Hapniku tarbimist aktiivmuda poolt iseloomustati hapniku tarbimise kiirusega.

Hapniku vähenemine aktiivmuda ja heitveega täidetud kolvis on põhjustatud kahe aeroobse protsessi poolt. Üks neist on aktiivmuda enda hapniku tarbimine ja teine reovee bioloogiline degradeerumine aktiivmuda toimel. Nimetatud protsesside kiirused liituvad moodustades katse käigus määratud hapniku tarbimise kiiruse. Hapnikutarbe kiirus on seotud reovees leiduvate orgaaniliste ainte omaduste ja hulgaga. Kasutatud reovete iseloomustamiseks mõõdeti samuti bioloogilise hapnikutarve (BHT_7) ja keemilise hapnikutarve (KHT) väärtused, mis on teatavasti ühed olulisemad ja enamkasutatavad karakteristikud reovee kvaliteedi hindamisel. Eksperimendi teostamisel kasutati Kohtla-Järve piirkonna tööstusettevõtete reovett.

Käesolevas töös on välja pakutud ka ligikaudne matemaatiline mudel, mis kirjeldab reovee biodegradatsiooni protsessi aktiivmuda toimel.

Väljatöötatud meetod, mis põhineb reovee mõju uurimisel aktiivmuda hapnikutarbele, võimaldab saada väärtuslikke andmeid reovee bioloogilise degradeeritavuse kohta. Kirjeldatud meetod võiks leida praktilist rakendamist puhastussedamete töö organiseerimisel vastavatele tingimustele sobivate reovee koormuste leidmisel.

INFLUENCE OF INDUSTRIAL WASTEWATER ON THE OXYGEN CONSUMPTION OF ACTIVATED SLUDGE

A. Maširin, K. Orupõld, T. Tenno

Institute of Physical Chemistry, University of Tartu

In order to achieve satisfactory water purification organic matter biotransformation by the biomass in the aeration tank should be correctly performed. To evaluate the biodegradability of wastewater by defined activated sludge culture the method based on the measurement of oxygen consumption of activated sludge is proposed. For this the activated sludge oxygen consumption in presence of different types of wastewater was determined. Activated sludge used in the study was from Kohtla-Järve Regional Treatment Plant.

Oxygen consumption was measured by tests where the known proportions of mixed and aerated sludge and wastewater was placed into closed thermostated bottles. After contact between sludge and wastewater there was a substrate uptake by microorganisms and oxygen was consumed. Oxygen consumption reflects sludge behaviour in relation to given substrates in the wastewater. The oxygen decrease in the test bottles was measured by the electrochemical oxygen sensor. The oxygen consumption by activated sludge in test media was characterized with the rate of this process.

In the oxygen decrease in test bottles two aerobic processes are involved. One important process is the activated sludge oxygen consumption and the other is the wastewater biodegradation by activated sludge. Their oxygen consumption rates add up forming the rate of oxygen decrease measured in the tests. The rates of oxygen utilization were related to the amount and properties of organic substrates present. To characterize the used wastewaters the biological oxygen demand (BOD_7) and chemical oxygen demand (COD) values were determined. The experimental results were obtained investigating different industrial wastewaters from Kohtla-Järve region.

Also the approximate mathematical model describing wastewater biodegradation processes with activated sludge is proposed.

Developed method based on the determination of effect of wastewater on activated sludge oxygen consumption helps to provide favourable data about the biodegradability of respective wastewater. It can find practicable application in appropriate organic load estimations for the operation of the wastewater treatment plant.

MIKROKANOONILINE KIIRUSKONSTANT VÕNKEENERGIA PIIRATUD ÜMBERJAOTUMISE KORRAL SLATER'-i MONO- MOLEKULAARSETE REAKTSIOONIDE TEOORIA PÕHJAL

A. Metsala
Keemia Instituut

Pikka aega on monomolekulaarsete reaktsioonide dünaamikat ja kineetikat uuritud Rice-Rampsberger-Kassel-Marcuse (RRKM) teooria baasil - see on teooria, mille põhipostulaadiks on oletus, et võnkeenergia aktiveeritud molekulis küllalt lühikese ajavahemiku jooksul jaotub statistiliselt (ühtlaselt) kõigi võnke-vabadusastmete vahel.

Üldistamaks RRKM- teooriat mittestatistilisele võnkeenergia jaotusele ja/või mittetäielikule (piiratud) molekulisisesele võnkeenergia ümberjaotumisele (intramolecular vibrational energy redistribution (IVR)), on autor pöördunud Slater'-i monomolekulaarsete reaktsioonide teooria poole, mis käsitleb molekuli harmooniliste ostsillatorite kompleksina ilma energia vahetuseta nende vahel. Säärane käsitus on ekvivalentne oletusele, et molekulaarsed potentsiaalid on harmoonilised. Sellist, mõistagi mittereaalset mudelit on arendatud edasi juhtumitele, kus IVR toimub sama tüüpi normaalkvõngete vahel ega toimu erinevat tüüpi võngete vahel. Säärane lähenemisviis, mis baseerub Slater'-i monomolekulaarsete reaktsioonide teorial ning kus kiiruskonstandi arvutamiseks vajalike N-kordsete integraalide leidmine on teostatud Laplace'-i teisenduste abil, võimaldab tuletada mikrokanoonilise kiiruskonstandi ($k=k(E)$) avaldise suvalise energia jaotumise korral võnkevormide vahel ning võtta samuti arvesse võnke- vabadusastmete vahelist piiratud energia ülekandumist. Tasakaalulise võnkeenergia jaotumise ja täieliku IVR-i korral taanduvad tuletatud seosed klassikalisteks RRKM-i avaldisteks.

Sisse on toodud anharmooniliste koordinaatide mõiste, mis on defineeritud molekuli tasakaaluasendi vahetus läheduses ühtivatena normaalkoordinaatidega, sellest eemaldumisel aga puutujatena potentsiaalse energia gradiendi vektorile.

Osutub, et selliselt määratletud anharmooniised koordinaadid annavad täiesti uue sisu Slater'i avaldistele ja võimaldavad nende üldistust ka anharmoonilistele molekulaarsetele potentsiaalidele. Näiteks võimaldab sellise kontseptsiooni sisse toomine arvutada selliste molekulide kiiruskonstante, kus esineb molekulisiseste aatomgruppide takistatud või vaba pöörlemine, harmoonilise kiiruskonstandi avaldise abil, kasutades selleks efektiivseid võnkesagedusi.

MICROCANONICAL RATE CONSTANT IN RESTRICTED INTRA-MOLECULAR VIBRATIONAL ENERGY REDISTRIBUTION ON THE BASIS OF SLATER'S THEORY OF UNIMOLECULAR REACTIONS

A. Metsala

Institute of Chemistry

For a long time theoretical understanding of the kinetics and dynamics of unimolecular reactions has been influenced by the view presented in the Rice-Rampersperger-Kassel-Marcus (RRKM) theory, the basic nature of which is the assumption that vibrational energy is statistically randomized among all vibrational modes in the activated molecule on a time scale short enough compared to the reaction rate.

To generalize the RRKM theory to the case of nonstatistical vibrational energy distribution and/or incomplete (restricted) intramolecular vibrational energy redistribution (IVR) among normal modes it was referred to the Slater's theory of unimolecular reactions, which treats a molecule as a set of uncoupled harmonic oscillators with no energy flow between vibrational modes. Such the treatment is equivalently to the assumption that molecular potentials are harmonic. This, of course unrealistic, model was developed toward the systems, where IVR occurs between some kind of normal modes and not between the others. Such the treatment, based on Slater's theory of unimolecular reactions and accomplished by the Laplace transformations to evaluate the N-fold integrals for rate constant, offers microcanonical reaction rate formulas ($k=k(E)$) for any distribution of vibrational energy among normal modes and also enables to take into account various uncouplings between vibrational degrees of freedom. In case of equilibrium vibrational energy distribution among normal modes and complete IVR these formulas are converging to the classical RRKM expressions.

The concept of anharmonic modes is introduced; they are defined as a curves directed along normal coordinates in the vicinity of the minimum of the potential energy surface and in extending from this minimum they are tangential to the gradient of the potential energy surface.

Such the anharmonic modes provide some new insight to the Slater's formulas and permit to generalize them to the case of anharmonic potentials. For example such the treatment enables us to calculate the rate constant of a molecule with free or restricted internal rotations with the help of harmonic rate expression by the use of effective vibrational frequency values.

KEEMIATEHNIKA ARENGUPROBLEEME

V. Mikkal

Tallinna Tehnikaülikool

Keemiatehnikale kui õppeaine ja teaduse tekkele pandi alus Ameerika Ühendriikides ligi 75 aastat tagasi. Keemia, keemia-tehnoloogia, mehaanika ja energiatehnika baasil oli tekkinud uus aine, teadus ja eriala.

Kuulus Olaf Hougen, kui mees, kelle silme all ja suunamisel kogu keemiainsenerliku hariduse areng on toimunud, leiab iseloomustavat igale möödunud aastate dekaadile. Üldistavalt võib fikseerida, et kui 1920 aastani piirdui ülikoolides vaid rakenduskeemia (industrial chemistry) õpetamisega, järgneval perioodil 1950. aastani oli peaaegu keemiatehnika põhioperatsioonidel. Siis loodi insenerlikud arvutusalaused olulisematele põhioperatsioonidele ja arendati süsteemseid bilanssarvutusi. Sügavemale teaduslikule alusele toetuva keemiatehnika areng algas järgneval perioodil (alates 1950), mil loodi rida ülekandenähtuste teooriaid ja anti alused protsesside kinetika arvutusteks. (Hatta, Marcello, Landau, Danckwerts jt.).

Keemiatehnika kui teadus oli seega tekkinud ja põhiõppeaineiks hakkasid kujunema: ülekande nähtuste ja protsesside dünaamika, modelleerimine ja protsessi ning reaktsiooni tehnika. Keemik-tehnoloogist tekkis protsessi insener.

Kuidas kulgeb areng edasi? Kahtlemata süveneb protsesside olemust lahtimõtestav teaduslik külg, sest isegi O.Hougen'i arvates on omaaegses 99 % kunstist ja 1 % teadusest koosnevas erialas teaduse osa tõusnud nüüdseks vaid 50 %-ni.

Peamiste, kuid siiski ületatavate takistustena nähakse keemiatehnika - teaduse teatud irdumist tema enda arengu nõudeist - ühelt poolt liigne rõhk ja püüd lahendada kõik matemaatiliselt, ilma protsessi sisuliselt tundmata - teiselt poolt järgi andmine ahvatlustele saavutada suurtulemusi teaduste piirimail (G.Astarita, 1995), (mikroelektronika, pinnanähtused, biotehnika jne.). Eralduvad piirteadustega (frontiers sciences) ja keemiatehnika põhiprobleemidega (core science) tegelev osa.

Loogiliseks kombineerumiseks peetakse aga keemiatehnika ja keskkonnatehnika liitumist - on ju põhilised käsitletavad protsessid ja seadmed samad. Väga paljudel juhtudel nii Ameerikas kui ka Euroopas on vastavad instituudid liitunud.

Keemiainsener - teaduse sisu ei ole permanentsest fikseeritav (P.Danckwerts), ta on keemiainseneride loodud ja areneb nende endi nõuetele vastavalt suundades mida ei kata teised teadussuunad.

CHEMICAL ENGINEERING. SOME PROBLEMS OF DEVELOPMENT

V. Mikkal

Tallinn Technical University

As a new subject, speciality and branch of science - chemical engineering was established in USA about 70 years ago. O.Hougen analysing principles of development of chemical engineering for seven continuous decades identified three principle areas over those periods:

- industrial chemistry, until 1920
- development of unit operations, 1920-1950
- development of chemical engineering sciences, beginning in 1950.

Nowadays in educational process for students chemical engineering courses like: transport phenomena, process dynamics, process and reaction engineering are included. Due to this chemists and technologists became process engineers.

What are the future prospects? There are some influential aspects we must take into consideration. From one side a current tendency to restrict engineering courses in favour of courses of basic sciences and another tendency to focus only on the "seamless" boundaries between chemical engineering sciences and the adjacent sciences (K.Mashalkar). There exist two additional dichotomies that are more specific to chemical engineering: frontiers vs. core sciences and small vs. big (G.Astarita).

The content of chemical engineering is not permanently fixed (P.Danckwerts), it changes in accordance with requirements of industry and chemical engineers, who have developed this science for their own purposes in fields not covered by other branches of technology.

A combination of teaching process which exists nowadays in many educational department includes the subjects from chemical and environmental engineering as the same process and unit operations on common for both of them.

KAHEVALENTSETE METALLI-IOONIDE JA KARBOKSÜÜL- HAPETE ANIOONIDE VAHELISED KOMPLEKSID: KVANTKEEMILISED ARVUTUSED

U. Muinasmaa, P. Burk, J. Pentchuk
Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Kvantkeemilised arvutused leiavad tänapäeval üha laiemat rakendamist mitmesuguste keemiliste probleemide uurimisel. Samas on neid kompleksühendite keemias rakendatud põhiliselt monovalentsete metallikatioonide ja väikeste neutraalsete ligandide või neutraalsete metalliaatomite ja erinevate ligandide vaheliste komplekside uurimisel. On ilmunud ka üksikuid töid mõnede kahevalentsete (Zn^{2+} , Mg^{2+}) metalli-ioonide ja laetud ligandide vaheliste komplekside uurimise kohta. Samas pole meile teada ühtegi süstemaatilist uurimust analüütilist tähtsust omavate komplekside stabiilsuskonstantide ennustamisvõimalustest kvantkeemiliste arvutuste teel. On algusest peale selge, et selliseid ennustusi pole kerge teha, kuna kvantkeemilised arvutused annavad tavaliselt informatsiooni isoleeritud molekulide (ioonide jne.) kohta, samas kui eksperimetaalsed stabiilsuskonstandid on mõõdetud vedelas faasis.

Käesolevas töös arvutati magneesium-, tsink-, kaadmium- ja plii-ioonide ning äädikhappe, glükoolhappe, oblikhappe, piimhappe, maloonhappe, merevaikhappe, viinhappe ja sidrunhappe anioonide vaheliste komplekside moodustumise reaktsiooni entalpiad PM3 ja ab initio ($HF/6-31+G^*$) meetoditel. Korrelatsioon arvutatud entalpiate ja eksperimentaalsete kompleksimoodustumiskonstantide vahel on üldiselt hea. Samas tuleb siiski märkida punktide suhteliselt suurt hajuvust korrelatsioonisirgest, mis võib olla põhjustatud järgmistest faktoritest:

1) solvatatsioon võib erinevalt muuta ligandide ja komplekside erinevate konformatsioonide energeetilist järjestust, samuti ka nii metalli-ioonide, ligandide ja komplekside energiad (tekke-entalpiaid) võrreldes gaasifaasiga.

2) kirjanduses antud komplekside stabiilsuskonstandid on erinevate allikate järgi erinevad kuni paari ühiku võrra.

3) kõik kasutatud stabiilsuskonstandid pole termodünaamilised, vaid on mõõdetud ioonse jõu erinevatel väärtustel (kuni 0.1).

COMPLEXES BETWEEN DIVALENT METALS AND CARBOXYLIC ACIDS: SEMIEMPIRICAL AND *AB INITIO* STUDY

U. Muinasmaa, P. Burk, J. Pentchuk
Institute of Chemical Physics, University of Tartu

The applications of quantum chemical (QC) calculations to metal complexes are scarce focusing mainly on complexes of monovalent metal cations with small neutral ligands as ethylenediamine or complexes of neutral metal atom with wide variety of ligands. Some *ab initio* as well as semiempirical supermolecule computations of divalent metals (Zn^{2+} , Mg^{2+}) with both neutral and charged ligands are also available. However, to the best of our knowledge, there are no systematic investigations of ability of quantum mechanical calculations to predict stability constants of analytically important complexes. It is *a priori* clear that such predictions are hard to make as QC calculations usually refer to the gas-phase, while these experimental constants correspond to liquid phase, usually with some influence from other solved species. Nevertheless, we believe that prediction of stability constants by QC calculations is feasible.

The complexes of magnesium, zinc, cadmium and lead cations with the anions of acetic, glycolic, oxalic, lactic, malonic, succinic, tartaric and citric acids were studied using PM3 and HF/6-31+G* methods. Calculated complex formation enthalpies correlate favorably with experimental complex formation constants. However, there is quite big dispersion of points from correlation line due to numerous factors:

- 1) Solvation may cause big differences between preferential conformations of ligands and complexes as well as energies of metal cations, ligands and complexes in the solution and in the gas phase. Therefore negative as well as positive deviations of points from correlation line are possible.

- 2) The values of stability constants in literature differ sometimes up to several units.

- 3) All the used stability constants are not thermodynamical constants but have been measured at the ionic strength up to 0.1.

HAPPEKATALÜÜTILISED C-C SIDEME MOODUSTUMISE REAKTSIOONID. ALKÜLEERIVAD AGENDID

E. Muks

Keemia Instituut, orgaanilise sünteesi osakond

Sünteesi seisukohast pakub elektrofiilne alküleerimine võimaluse regioselectiivselt viia sisse mitmest süsiniku aatomist koosnev ahel ja seda kergesti teostatavas "ühe-poti" protsessis. Astmeline karbkatioonne mehhanism on üldiselt aksepteeritud.

Karbeniumelektrofiilide lähteühenditeks on alküülderivaadid, $R^D R^1 R^2 C-Y$, või karbonüülühendid, $R^1 R^2 C=O$, ($R^1, R^2=H, Hlg, Alk$; $R^D=Alk, Ar$, vinüülne rühm, $RC^\circ C$, OAc , $OAlk$ ja selle analoogid, OH , OMX_n^- ; $Y=Cl$ (kõige enam), $Br, I, OH, OR, SR, OCOR, OTf, OTs, OPO(OR)_2$). Neid agente on otstarbekas grupeerida vastavalt põhilisele katiooni stabiliseerivale a-rühmale R^D , mille keemilisest iseloomust oleneb tema osavõtt kõrvalreaktsioonidest (vahel ka soovitud reaktsioonist) p- või n-nukleofiilina. Konkureerivad ja konsekutiivsed (kõrval)reaktsioonid, mis on alküleerivale agendile seesmiselt iseloomulikud, on võrdelised lähtesubstraadi ($C=C$) ebaefektiivsusega. Seejuures

- homoalküleerimine sõltub agendi (rühma R^D) suhtelisest efektiivsusest p-nukleofiilina; homokondensatsioon (HY eraldumisega) on tõenäoline, kui osaleb tertsiaalset tüüpi agent. Konkureerivat homoalküleerimist saab vähendada, kasutades substraadi ülehulka, kui see ei vii oligomerisatsioonile.
- astmeline alküleerimine sõltub esmas-produktide suhtelisest efektiivsusest agendi või substraadina. Kui lähte ja moodustuvate ühendite reaktsioonivõime erineb vähem kui kümme korda, siis võib konsekutiivset alküleerimist piisavalt vähendada sobiva reagentide suhte ja reaktsioonisügavuse valimisel.
- tsükliisatsioon sõltub katioonse intermediaadi võimest intramolekulaarseks atakiks sobivas asendis olevale kaksiksidemele. Olulised on siin mitmed steerilised ja eksperimentaalsed faktorid.
- intramolekulaarse heteroatomite osavõtt (\otimes ootamatud produktid) sõltub selle steeriliselt sobivas asendis oleva rühma elektronodonorusest võimest ja katioonse intermediaadi elektroonsest nõudlusest.
- regulaarse 1:1 addukti (Ad_E), asendus- (S_E), isomeersete ja oligomeersete produktide suhteline moodustumine on esmajärjekorras määratud küllastamata substraadi keemilise iseloomuga.

ACID-CATALYZED C-C BOND FORMATION REACTIONS. Error!

Bookmark not defined.

ALKYLATING AGENTS

E. Muks

Institute of Chemistry, Department of Organic Synthesis

Synthetic value of electrophilic alkylations lies in the possibility of straightforward and regioselective introduction a chain of several carbon atoms in an easily realizable one-pot process. Stepwise carbocationic pathways of these reactions are generally accepted.

Precursors of carbenium electrophiles, alkyl derivatives, $R^D R^1 R^2 C-Y$, and carbonyl compounds, $R^1 R^2 C=O$ ($R^1, R^2=H, Hlg, Alk$; $R^D=Alk, Ar$, vinylic group, $RC^{\circ}C$, OAc , $OAlk$ and related groups, OH , OMX_n^- ; $Y=Cl$ (mainly), $Br, I, OH, OR, SR, OCOR, OTf, OTs, OPO(OR)_2$) can be grouped into several types according to the main cation-stabilizing a-group R^D . These electrono-donor groups R^D , except Alk , may exhibit considerable p- or n-nucleophilicity leading to side (sometimes desired) reactions. *Competing and consecutive reactions intrinsic to an alkylating agent parallel with relative inefficiency of the starting nucleophilic substrate.* At that

- homoalkylation parallels with relative efficiency of the agent (group R^D) as a p-nucleophile; homocondensation via HY elimination from the agent can be expected when a tertiary derivative is involved. Competing homoalkylation can be suppressed using excess of the substrate if that does not lead to subsequent alkylation or oligomerization.
- stepwise alkylations parallel with relative efficiency of the first-formed products as agents or substrates. If the reactivity difference of starting and forming compounds is less than ten times then consecutive alkylation may be considerably suppressed by choice of a proper initial ratio of reactants and stopping the reaction before complete consumption of reactants.
- cyclization parallels with relative efficiency of a carbenium ionic intermediate to an internal attack to a reactive double-bonded atom positioned in such a way that a sequential bond-forming step can occur. Several steric and experimental factors contribute to cyclization: accumulation of substituents (increased branching), Z -configuration of an endo double bond, preferable 5- or 6-membered ring formation, dilution, elevated temperature and prolonged reaction.
- internal heteroatom participation (@ unusual products) parallels with electrono-donor ability of an n-donor group in sterically convenient position and electron demand of the cation.
- ratios of regular adducts, substitution, rearranged, and oligomeric products is greatly determined by the chemical nature of the unsaturated substrate.

FEROMOONAINETEGA KUMMIST MINIDISPENSERID

E. Mõttus, S. Kuusik, V. Nõmm, I. Liblikas.

EPMÜ ökosüsteemide labor

Feromoonainete aurustumist kummidispenseritelt kirjeldab esimest järku protsessi võrrand: (1):

$$c_t = c_0 \times e^{-kt} \quad [\text{aeg}^{-1}] \quad (1)$$

kus c_t on aine kogus dispenseris ajal t ; c_0 on aine sisaldus ajahetkel t_0 , s.o. tuuldumata dispenseris, $t = 0$; k on aine lendumise kiiruskonstant, mis iseloomustab lenduvat ainet ja dispenserit. Meie varasemas publikatsioonis (E. Mõttus jt., 1993) on avaldatud mõnede feromoonainete kiiruskonstandi k väärtused dispenseris "Feroflor"® jaoks.

Käesolevas publikatsioonis näidatakse, et dispenserite "Feroflor" korral kehtib piirkonnas 22 ... 30 °C empiiriline võrrand temperatuuri mõju arvutamiseks:

$$k^{t+\Delta t} = k^t \times 1.125^{\Delta t} \quad (2)$$

kus $k^{t+\Delta t}$ ja k^t on kiiruskonstandid temperatuuridel t ja $t+\Delta t$.

Kiiruskonstant k sõltub ka dispenseris kujust. Dispenseri aurustumispinna kasvades tema ruumala suhtes peaks kasvama ka k . Selle asjaolu arvestamiseks on otstarbekas kasutada dispenseris pinnafaktorit s_f . Pinnafaktor s_f on arvutatav võrrandist (3):

$$s_f = S / V \quad [\text{mm}^{-1}] \quad (3)$$

kus S on aurustumispinna suurus ja V dispenseris ruumala.

Lineaarne sõltuvus väljenduks võrrandiga (4),

$$k^s = k^{s^f} \times s_f \quad (4)$$

kus k^s on uuritava dispenseris kiiruskonstant ja k^{s^f} dispenseris kiiruskonstant, mille pinnafaktor $s_f = 1$. Difusiooniprotsesside ning teiste faktorite mõju tõttu lendumiskiirusele on ootuspärane, et võrrand (4) võib osutada ebatäpseks. Nagu nähtub tabelis 1 toodud andmetest kahe erineva pinnafaktoriga dispenseris kohta, on dispenseris s_f mõju aurustumiskiirusele märgatav, ainete aurustumine minidispenserilt DispK kiireneb suhteliselt rohkem, üle kolme korra, pinnafaktori alusel ootuspärase 1,8 asemel.

Tabel 1. Feromoonainete aurustumise kiiruskonstandid (k) erinevatelt dispenseritelt Feroflor ($s_f = 1,2$; kaal 800 mg) ja DispK Feroflor ($s_f = 1,8$; kaal 40 mg).

Kiiruskonstant k katsetatud ainetele	Dispenser Feroflor	Dispenser DispK	$k_{\text{DispK}} / k_{\text{Feroflor}}$
Kiiruskonstant c-11-heksadetsenaalile ($k^{16\text{Al}d}$), $t = 29 \text{ °C}$, [tundi ⁻¹]; (korrel. koef.)	0,00128 ($r = 0,9971$)	0,0030 (0,9994)	2,34
Kiiruskonstant tetradetsüülatsetaadile ($k^{14\text{Ac}}$); $t = 29 \text{ °C}$, [tundi ⁻¹]; (korrel. koef.)	0,00105 ($r = 0,9989$)	0,0026 ($r = 0,9999$)	2,48
$k^{16\text{Al}d} / k^{s^f}$, võrrandist (4)	1,2	2,8	–
$k^{14\text{Ac}} / k^{s^f}$, võrrandist (4)	1,2	3,4	–

RUBBER MINISEPTA AS PHEROMONE FORMULATIONS

E. Mõttus, S. Kuusik, V. Nõmm, I. Liblikas

Estonian University of Agriculture, Laboratory of Ecochemistry

The pheromone components are released from the formulations by first-order evaporation loss:

$$c_t = c_0 \times e^{-kt} \quad [\text{time}^{-1}] \quad (1)$$

Rate constant (constant of proportionality) k characterises the compound, temperature and dispenser; c_t and c_0 are the amount of compound at time t and at the beginning of evaporation.

In our experiments, k for different temperatures may be calculated by formula (2):

$$k^{t+\Delta t} = k^t \times 1.125^{\Delta t} \quad (2)$$

where $k^{t+\Delta t}$ and k^t are rate constants at temperatures t and $t+\Delta t$.

The assumption was made that the surface factor, $s_f = S / V$ [mm^{-1}], where S is evaporation surface and V the volume of formulation, may act as constant in linear formula:

$$k^s = k^{st} \times s_f \quad (3)$$

where k^{st} is evaporation rate constant for the dispenser with $s_f = 1$.

Two different rubber dispensers were tested: Feroflor® (weight 800 mg, $s_f = 1.2$) and dispK (weight 40 mg, $s_f = 1.8$).

As seen from the results in Table 1, evaporation from minidispeners proceeded with higher velocity than expected by formula (3).

Table 1. Evaporation rate constants (k) from dispensers Feroflor ($s_f = 1.2$) and DispK ($s_f = 1.8$).

Rate constants	Dispenser Feroflor	Dispenser DispK	$k_{\text{DispK}} / k_{\text{Feroflor}}$
Rate constant (k^{16Ald}) of Z11-16Ald, calculated for 29 °C, hr^{-1} , (correl. const.)	0,00128 ($r = 0,9971$)	0,0030 (0,9994)	2,34
Rate constant of TDAc (k^{14Ac}) for 29 °C, hr^{-1} , (correl. const.);	0,00105 ($r = 0,9989$)	0,0026 ($r = 0,9999$)	2,48
k^{16Ald} / k^{st} , calculated by (4)	1,2	2,8	–
k^{14Ac} / k^{st} , calculated by (4)	1,2	3,4	–

MÕNEDE MITTEKONJUGEERITUD EENÜÜNOOLIDE JA ÜHE DIÜÜNOOLI KÄITUMINE SUPERALUSELISES SÜSTEEMIS $\text{MNH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2/\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

U. Mäeorg¹, K. Kallas¹, S. Viirlaid¹, T. Pehk²

¹ *Orgaanilise keemia instituut, Tartu Ülikool*

² *Keemilise ja bioloogilise füüsika instituut*

Süsinik-süsinik kolmiksideme isomerisatsioon piki süsivesinikahelat on hästi tuntud reaktsioon. See reaktsioon võeti sünteetilise meetodina kasutusele terminaalsete alküünide ja alküüoolide saamiseks 70-ndate aastate keskel C. A. Browni poolt ning modifitseeriti S. A. Abramsi poolt 80-ndate aastate algul. Meie informatsiooni kohaselt ei ole siiani avaldatud andmeid kolmiksideme käitumise kohta mittekonjugeeritud eenüünoolides ja diüünoolides superaluselises süsteemis $\text{MNH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2/\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, kus harilikult toimub kolmiksideme isomerisatsioon terminaalsesse asendisse.

Käesolevas uurimuses sünteesiti (Z)-14-heptadetsen-2-üün-1-ool (1), (E)-2-oktadetsen-13-üün-1-ool (2) ja 2.13-oktadekadiüün-1-ool (3) ning uuriti nende käitumist superaluselises süsteemis $\text{MNH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2/\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, M = Li, Na, K.

Täiesti ootamatult ei täheldatud ühegi uuritud ühendi puhul kolmiksideme isomerisatsiooni. Suhteliselt aeglase reaktsiooni käigus (29h, 50 °C) toimus nii ühendi (1) kui ka (3) puhul $-\text{CH}_2\text{OH}$ fragmendi eraldumine (arvatavasti formaldehüüdina) 70% ulatuses ning moodustus vastav terminaalse kolmiksidemega süsivesinik. Ühend (2) andis 15 süsivesinikust koosneva segu, mis on arvatavasti samuti mainitud defragmenteerumise tagajärg. See reaktsioon toimus kõigi kasutatud superaluste (LiEDA, NaEDA, KEDA) korral. Avastatud defragmenteerumisprotsess on retro-Favorski-tüüpi reaktsioon ning seda pole varem primaarsete propargüülalkoholide korral täheldatud.

Sünteesi seisukohast lähtudes võib mainitud reaktsioon leida kasutamist kui meetod terminaalsete alküünide saamiseks asendatud propargüülalkoholidest. Teiselt poolt võib saadud tulemuste põhjal oletada, et alküünides ja alküüoolides toimuva kolmiksideme isomerisatsiooni nn. "random"-mehhanism mittekonjugeeritud eenüünoolide ja diüünoolide korral ei kehti.

**BEHAVIOUR OF SOME NONCONJUGATED ENYNOLS
AND ONE DIYNOL IN SUPERBASIC SYSTEM
MNH(CH₂)₂NH₂/ H₂N(CH₂)₂NH₂**

U. Mäeorg¹, K. Kallas¹, S. Viirlaid¹, T. Pehk²

¹ *Institute of Organic Chemistry, Tartu University*

² *Institute of Chemical and Biophysics*

Isomerization of the carbon-carbon triple bond along the carbon chain in alkynes and alkynoles is well known. The reaction was introduced as synthetic method for the preparation of terminal acetylenic derivatives in middle of seventies by C. A. Brown and modified by S. R. Abrams in early eighties. According to our information there is no data available about the behaviour of the triple bond in nonconjugated enynols and diynols in MNH(CH₂)_nNH₂/H₂N(CH₂)_nNH₂, in conditions where usually the isomerization of triple bond to the terminal position is taking place.

In the present investigation we have synthesized (Z)-14-heptadecen-2-yn-1-ol (1), (E)-2-octadecen-13-yn-1-ol (2) and 2.13-octadecadiyn-1-ol (3) and studied the behaviour of these in superbasic system MNH(CH₂)₂NH₂/H₂N(CH₂)₂NH₂, M= Li, Na, K.

Unexpectedly the isomerization of the triple bond in all compounds investigated was not detected. During the relatively slow reaction (29h, 50 °C) from the compound (1) as well as from (3) the -CH₂OH fragment was cleaved in 70% yield and the corresponding hydrocarbon with terminal triple bond was separated and identified. Compound (2) was giving a complex mixture consisting from 15 hydrocarbon type component, what could be also as result of the cleavage of -CH₂OH fragment. This reaction was taking place in case of LiEDA, NaEDA and also KEDA (prepared from LiEDA and KOt-Bu).

The defragmentation process discovered is a retro-Favorski type reaction and not described before in case of primary propargylic alcohols. From the synthetic point of view this reaction could be useful as method for the deprotection of terminal triple bond from primary propargyl alcohols. On the other hand, there are suspicions that the "random" mechanism supposed for the triple bond isomerization in alkynes and alkynoles is not taking place in case of nonconjugated enynols and diynols.

(Z,E)-2-OKTEEN-4-ÜÜN-1-OOLI ISOMERISATSIOON JA JÄRGNEV ALKÜLEERIMINE KUI "ÜHEPOTI" SÜNTEES SUPERALUSELISES KESKKONNAS

U. Mäeorg, L Talu, K. Kallas

Organilise keemia instituut, Tartu Ülikool

Konjugeeritud eenüünsed ühendid on väga head "ehituskivid" paljude selliste looduslike ja bioloogiliselt aktiivsete ühendite, nagu vitamiinid, feromoonid, eikosanoidid ja mitmed ravimid, saamisel. Kahjuks on aga selliste ühendite ja eriti terminaalsete enüünide sünteesimeetodite arv küllatki piiratud.

Käesolevas töös uuriti (Z,E)-2-okteen-4-üün-1-ooli (1) kui mudelühendi, mis on kergesti valmistatav pentünüülnaatriumi alküleerimisel epikloorhüdriniga vedelas ammoniaagis, eenüünse bloki aniontroopset isomerisatsiooni superaluses $\text{MNH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2/\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, saamaks (Z,E)-5-okteen-7-üün-1-ooli (2). Samuti oli väga ahvatlev teostada isomerisatsiooni metalleeritud lõpp-produkti alküleerimist vahetult superaluse keskkonnas. Siiani pole andmeid ühegi eenüüni isomerisatsiooni ja samuti järgneva alküleerimise kohta superaluselises keskkonnas.

(1) isomerisatsioon oli suhteliselt kiire isegi LiEDA/EDA (0.3 h, 40 °C) keskkonnas ja andis puhta (2) kvantitatiivse saagisega. Kasutades pikemat reaktsiooniaega, kõrgemat temperatuuri ja tugevamat alust (näit. NaEDA/EDA) toimub samuti Z-E isomerisatsioon ning moodustub E-isomeer 70%-lise isomeerse puhtusega.

In situ alküleerimist teostati n-BuHal-ga (Hal = Cl, Br, I) LiEDA/EDA-s. Alküleerimisreaktsioon peatus 50 ja 70% juures n-Bul ja n-Bul korral vastavalt. n-BuBr korral saadi ebapuhas produkt. Kasutades NaEDA/EDA saadi produktiks paljukomponentne segu, nagu oli ka oletatud.

Täheldatud alküleerimise seiskumine on arvatavasti tingitud paralleelselt kulgevast dehüdrohalogeenimisreaktsioonist. Alküleerimise saagise suurendamine on võimalik alles pärast mõlema reaktsiooni kineetiliste ja termodünaamiliste parameetrite täpset määramist.

ISOMERIZATION AND FOLLOWING ALKYLATION OF (Z,E)-2-OCTEN-4-YN-1-OL AS ONE POT PROCEDURE IN SUPER BASIC MEDIA

U. Mäeorg, L. Talu, K. Kallas

Institute of Organic Chemistry, University of Tartu

Conjugated enynic compounds are very useful building blocks for the synthesis of several naturally occurring and biologically active compounds like vitamins, pheromones, eicosanoides etc. Unfortunately the number of methods for the preparing of conjugated enynic compounds, particularly terminal ones, is quite limited.

In present investigation we have studied the anionotropic isomerization of enynic group in (Z,E)-2-octen-4-yn-1-ol (1) (easily available by alkylation of pentynyl sodium with epichlorohydrine in liq. ammonia) as model compound in superbases $\text{MNH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 / \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ to prepare (Z,E)-5-octen-7-yn-1-ol (2). It was also very attractive to perform the alkylation of the metallated product directly in superbase. The isomerization of any enynic compounds in superbase as well as the *in situ* alkylation of the product was not described in literature.

Isomerization of (1) was relatively fast (0.3 h, 40 °C) even in LiEDA/EDA and gave pure (2) with nearly quantitative yield. Using longer reaction time, higher temperature and stronger base (i.e. NaEDA/EDA) the Z-E isomerization was taking place and the E-isomer was formed with reasonable isomeric purity.

The *in situ* alkylation was performed with n-BuHal (Hal = Cl, Br, I) in LiEDA/EDA superbase. The reaction stopped itself by ca 50% and 70% in case of n-BuCl and n-BuI respectively. The product prepared (Z,E)-5-dodecen-7-yn-ol contained only the starting compound (2). Alkylation with n-BuBr was giving impure product. Using NaEDA/EDA as superbase the complex mixture was prepared as expected.

The partial alkylation is supposed to be caused by the parallel dehydrohalogenation reaction. Increasing the yield of alkylation could be possible after detailed characterization of the kinetic and thermodynamic parameters of both reactions.

ADSORPTSIOONI TERMODÜNAAMIKA KUI TAHKETE MATERJALIDE OMADUSTE PEEGELDUS

L. Mölder
Keemia Instituut

Tahkete materjalide adsorptsiooniomadusi on määranud paljud uurijad, kuid seda informatsiooni on haruharva tõlgendatud sorbaadi molekulide ja sorbendi pinna füüsikalise-keemilise interaktsiooni seisukohast.

Ettekandes analüüsitakse, mil moel saaks sorptsiooni termodünaamika andmeid kasutada tahkete materjalide omaduste kirjeldamisel.

Adsorptsioonitasakaalu määrab tingimus, et sorbeeruva aine keemilised potentsiaalid ja aktiivsused homogeenses gaasi- või vedelfaasis ja sorbendi pinnal oleksid võrdsed. Tasakaalu teoreetilise interpreteerimise põhiraskus tuleneb asjaolust, et adsorptsioonikihis paikneva sorbaadi standardoleku määratlemiseks ei ole mugavat moodust.

Sorbaadi Gibbsi partsiaalne liigenergia (G^E) sorbendi pinnal sõltub nii sorbaadiga interakteeruvate funktsionaalsete rühmade iseloomust kui ka arvust sorbendi pinnal. Autor soovib käsitleda G^E sorbaadi molekulide ja sorbendi pinna vahel mõjuvate dispersioonijõududest, dipool-dipooli ja dipool-indutseeritud dipooli interaktsioonist ning vesiniksidemetest tulenevate panuste summana.

Sorbaadi omaduste kirjeldamiseks on mugav kasutada Hildebrandi - Scatchardi modifitseeritud teooria lahustuvusparameetreid, mis iseloomustavad tema molekulide kalduvust interaktsiooniks erineva mehhanismi järgi.

Sorbendi jaoks on võimalik määratleda analoogiline "adsorptsiooniparameetrite" (pinnaparameetrite) skaala.

Esitatakse meetodika tahkete ainete "adsorptsiooniparameetrite" arvutamiseks katseandmetest. Meetodika põhineb sorbaatide kogumi eksperimentaalselt määratud G^E väärtuste ja sorbaadi karakteristikute vahelist sõltuvust kirjeldava regressiooni-võrrandi kordajate määramisel.

THERMODYNAMICS OF ADSORPTION - AN EXPRESSION OF PROPERTIES OF SOLID MATERIALS

L. Mölder

Institute of Chemistry

The adsorption properties of solid materials have been studied by several researchers, but this information is seldom interpreted using the theory of physical and chemical interaction between the molecules of sorbate and the surface of sorbent.

The aim of this paper is to analyse the possibility of applying the adsorption data of solid materials to determine their properties.

The adsorption equilibrium is determined by the equality of chemical potentials and activities of sorbate in homogeneous (gaseous or liquid) phase and on the sorbent surface. The main difficulty at theoretical interpretation of equilibrium is the lack of a convenient equation for standard state to describe the sorbate in adsorptive layer.

The partial excess Gibbs free energy (G^E) of a sorbate on the sorbent surface is determined by both the character and the number of functional groups interacting with sorbate molecules. Author proposes to interpret G^E as a sum of contributions characterizing dispersion, dipole-dipole, dipole-induced dipole and hydrogen bonding interaction between the molecules of sorbate and the sorbent surface.

For a sorbate, it is convenient to use the solubility parameters δ_d , δ_{or} , δ_{in} , δ_a and δ_b presented by the modified Hildebrand - Scatchard theory.

For a sorbent, it is possible to determine an analogous scale of "adsorptivity parameters" (surface parameters) characterizing the ability of surface to interact with the sorbate molecule by a certain mechanism.

A method for determination of "adsorptivity parameters" for solid materials has been proposed. It is based on the regression analysis of the experimental values G^E for a collection of sorbates on the surface of solid material, describing the dependence of G^E on the sorbate characteristics.

PINDAKTIIVSETE AINETE MÕJUST ÕHK - VESI PIIRPINNA HAPNIKU LÄBILASKVUSELE

P. Nigu, E. Mölder, T. Tenno

Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Gaasivahetus läbi gaas-vedelik piirpinna sõltub olulisel määral faasidevahelise piirpinna seisundist. Pindaktiivsete ainete (PAA) adsorptsioon õhk-vesi piirpinnal vähendab massiülekanne kiirust atmosfäärist hüdrofääri. Sel põhjusel, suurenenud PAA kontsentratsiooni korral, vee puhastusseadmete võime reoainete puhastamisel oluliselt väheneb.

PAA mõju uurimiseks gaas-vedelik piirpinna hapniku läbilaskvusele konstrueeriti spetsiaalne seade, kus hapniku sisalduse vähenemist mõõdeti väikeses gaasi ruumalas, mis oli kokkupuutes faasidevahelise piirpinnaga. Lahuse faas oli hapnikust vabastatud Na_2SO_3 abil. Paralleelselt määrati ka kõigi kasutatud PAA vesilahuste õhuhapnikuga küllastumise kiirused ning lahuste pindpinevused. Pindaktiivsete ainetena kasutati alkohole ja pesuvahendeid. PAA kontsentratsioonid lahustes olid vahemikus 0,0005-0,01 %.

Töötati välja matemaatiline mudel, mis kirjeldab gaasi difusiooni kineetikat läbi faasidevahelise piirpinna.

PAA kontsentratsiooni suurendamine lahuses põhjustab PAA pindliia kasvu, mis omakorda suurendab piirpinna takistust hapniku massiülekandele. Töös näidati, et süsivesinikahela pikenemine toob kaasa pindkihi hapniku läbilaskvuse vähenemise. Leiti, et hapniku difusiooni ajakonstant sõltub adsorptsioonilise kihi hapniku läbilaskvusest.

Antud töö tulemusi saab kasutada analüütilise meetodi väljatöötamiseks, et määrata pindaktiivsete ainete komplekset mõju gaasi läbilaskvuse kiirusele läbi gaas-vedelik piirpinna. Hapniku voog läbi õhk-vedelik piirpinna omab erilist tähtsust reovete biopuhastite seisukohalt. PAA sisalduse suurenemine heitvees aeglustab hapniku lahustumise kiirust ja seega on vajaliku hapnikutaseme hoidmiseks tarvis tõsta aeraatorseadmete töö intensiivsust, mistõttu suureneb ka energia kulu reovete puhastamisel.

THE INFLUENCE OF SURFICANTS TO THE AIR - WATER INTERFACE OXYGEN PERMEABILITY

P. Nigu, E. Mölder, T. Tenno

Institute of Physical Chemistry, University of Tartu

Gas exchange between gas-liquid to a considerable extent depends on the state of the interfacial surface. The adsorption of surficants in the air - water boundary decreases the rate of oxygen mass transfer from atmosphere to the hydrosphere and therefore in the case of higher concentrations of surficants the ability of the water cleaning systems to decompose the pollutants is diminishing.

The influence of the surficants to the air-water oxygen permeability was investigated by using specially constructed device, where the decreasing of oxygen concentration in the small volume being in touch with interfacial surface was measured. In parallel the rates of oxygen saturation and surface tension values of all solutions under investigation were determined. The mathematical model was worked out to describe the kinetics of gas mass transfer through the interfacial surface.

Alcohols and detergents were chosen as surficants. The experiments were carried out in the solutions containing the surficants in the range of concentrations 0.0005-0.01 %. The test solutions were desoxygenated by Na_2SO_3 .

The increase of the concentration of the surficant in the solution causes the increase the adsorption on the interfacial surface, which in one's turn raises the resistance of the surface layer to the oxygen flow through it. It was shown that the increasing of the length of the hydrocarbon chain diminishes the permeability of the surface layer and therefore the oxygen flow through interface from the gas phase to the water was decreased. It was found, that the time constant of oxygen diffusion depends on the oxygen permeability of the adsorption layer.

The results of given work would be the bases for working out the analytical method for measuring the complex behaviour of the surficants to the rate of gas permeation through the gas-liquid boundary. The flow density of oxygen through the air -water interface is especially important for the wastewater cleaning systems. The increasing of the surficant concentration in the wastewater decreases the rate of the oxygen dissolving and therefore it will be needed more intensive aeration, which in one's turn increases the energy input to maintain the desired oxygen concentration for the biodegratation processes in aerotank.

KAPILLAARGAASIKROMATOGRAAFIA KOOS MIKROEKSTRAKTSIOONI TEHNIKAGA - LIHTNE JA EFEKTIIVNE MEETOD TAIMSETE EETERLIKE ÕLIDE UURIMISEL

A. Orav, T. Kailas

Keemia Instituut

Taimede eeterlikud olid on paljukoponentsed segud, mis sisaldavad terpeene, terpeenseid hapnikuühendeid, alkohole, aldehüüde, estreid. Selliste keeruliste segude uurimisel on efektiivseimaks analüüsimeetodiks osutunud kapillaargaasikromatograafia (CGC). Kahjuks on selgunud, et kromatograafilise analüüsi tulemus (s.t. õli koostis) sõltub suurel määral meetodist, millega sageli väga väikeseid õlikoguseid (alla 1 mg/g) taimedest eraldatakse.

Antud töös seati eesmärgiks uurida mikrodestillatsiooni/ekstraktsiooni (SDE) ja dünaamilise "headspace" (HS) ning sellele järgneva tahkefaasilise ekstraktsiooni (SPE) võimalusi taimsete eeterlike õlide CGC analüüsil. Uuritavate meetodite reprodutseeritavuse ja efektiivsuse määramiseks kasutati kindla koostisega standardsegusid. Õli saagised arvatati sisestandardi (n-tetradekaani) abil. Õli komponentide identifitseerimine toimus kahel eri polaarsusega vedelfaasil (OV-101, PEG 20M) määratud retentsiooniindeksite (RI) võrdlemisel olemasoleva RI andmepangaga.

Näitena on toodud kuivatatud piparmündist ja apelsinikoortest eraldatud eeterliku õli CGC analüüsi tulemused.

Antud analüüsimeetodeid võib kasutada maitse- ja ravimtaimede eeterlike õlide koostise, samuti toiduainete ja jookide aroomikomponentide määramiseks.

CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY COMBINED WITH MICROEXTRACTION TECHNIQUE - SIMPLE AND EFFECTIVE METHOD FOR PLANT ESSENTIAL OILS ANALYSIS

A. Orav, T. Kailas
Institute of Chemistry

The essential oils in plants are multicomponent mixtures of terpenes, oxygenated terpenoids, alcohols, aldehydes, esters etc. The most effective method for studying such complicated mixtures of oil often occurring only at minor quantities is capillary gas chromatography (CGC) because of its high sensitivity and resolving power. Has been demonstrated that to a high degree the results of GC analyses depend on the method used for isolation of essential oil from plant matrix.

The aim of this work was to investigate the possibilities of microdistillation/extraction (SDE) and dynamic headspace (HS) combined with solid phase extraction (SPE) for CGC analysis of plant essential oils. For the determination of efficiency and reproducibility of methods studied the standard mixtures with known composition have been used under the same conditions as essential oils. n-Tetradecane was used as the internal standard for the determination of oil yield. The individual compounds were identified according to their retention indices (RI) on two columns differing in polarity (OV-101, PEG 20M) in comparison with RI of our RI data bank.

The data of several plant samples will be presented .

The methods studied could be used for investigation of essential oils in medicinal and aromatic herbs as well as aroma compounds in foods and beverages.

BIOLOOGILISE HAPNIKUTARBE MÄÄRAMINE MIKROOBSSENSORIGA

K. Orupõld, I. Tavits, T. Tenno

Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Bioloogilise hapnikutarbe (BHT) määramine on üks tähtsamaid ja enamlevinuid teste orgaanilise reostuse mõõtmisel heitvees ja puhastusseadmete väljavoolus. BHT väärtus näitab hapniku hulka, mis kulub vees leiduva orgaanilise aine bioloogiliseks degradeerimiseks. Enamkasutatav test BHT määramiseks võtab aega 7 päeva ja seetõttu nõudlus kiiremate BHT määramismeetodite järgi on eriti suur. BHT kiireks hindamiseks on võimalik kasutada biosensoreid, mis koosnevad immobiliseeritud mikroorganismidest ja hapnikuandurist.

Käesolevas töös valmistati bioloogilise hapnikutarbe määramiseks mikroobsensor, kus amperomeetrilisele hapnikuandurile immobiliseeriti bakteri *Bacillus subtilis* rakud.

Sensori kalibreerimiseks mõõdeti statsionaarset väljundsignaali erinevate kontsentratsioonidega glükoos/glutamiinhappe BHT standardlahustes. Sensori väljundsignaal sõltus BHT₇ väärtusest lineaarselt kuni 30 mg/l. Üheks mõõtmiseks kulus aega kuni 30 minutit. Mikroobsensori väljundsignaali reprodutseeruvus BHT väärtusel 22 mg/l oli 6%. Uuritud mikroobsensor oli stabiilne 3 kuu vältel.

BHT mikroobsensori kasutati Põlva puhastusseadme sissevoolu analüüsimisel. Esines võrdeline sõltuvus mikroobsensoriga ja tavalise 7päevase meetodiga määratud BHT väärtuste vahel.

Tulemused näitasid ka seda, et immobiliseeritud mikroobide hapnikutarve sõltub oluliselt orgaanilise aine iseloomust uuritavas lahuses. Mikroorganisme on teatud piirides võimalik aklimatiseerida vastavatele tingimustele hoides sensorit uuritavaid substraate sisaldavas lahuses.

ESTIMATION OF BIOLOGICAL OXYGEN DEMAND WITH MICROBIAL SENSOR

K. Orupõld, I. Tavits, T. Tenno

Institute of Physical Chemistry, University of Tartu

The biological oxygen demand (BOD) is an important and one the most widely used test in the measurement of organic pollution in wastewater and wastewater treatment effluent. This is a measure of the amount of oxygen required for the biochemical degradation of organic material in water. As the conventional BOD test needs 7-day long incubation period, a more rapid method is urgently required for BOD assessment. The rapid estimation of BOD is possible by using microbial sensors, which combine the use of immobilized microorganism and an oxygen sensor.

In this study a microbial sensor consisting of immobilized whole cells of bacterium *Bacillus subtilis* and amperometric oxygen sensor was prepared for the estimation of biological oxygen demand.

The sensor was calibrated by determining the steady state response in various standard glucose/glutamic acid BOD check solutions. The steady state output signal of the sensor depended linearly on the BOD₇ value up to 30 mg/l. The time required for each measurement with the developed system was about 30 minutes. The output signal of the sensor was reproducible within 6% when the sample solutions containing BOD 22 mg/l was tested. The microbial sensor was stable during 3 months.

The microbial BOD sensor was applied to the influent of Põlva sewage treatment plant. Correlative results were obtained between BOD estimated by the microbial sensor and that determined by conventional 7-day method.

The results also showed that the oxygen consumption of the immobilized bacteria depended significantly on the types of organic solutes present in the tested water and can be enhanced by pre-conditioning the microbes in a medium with the organic solute.

KALTSIUMI MAATRIKSI MÕJU ARGOONPLASMAS. KALTSIITSETE MATERJALIDE ICP-AES ANALÜÜS

L. Paama^a, P. Perämäki^b, T. Ilomets^a

^a Keemia osakond, Tartu Ülikool

^b Keemia osakond, Oulu Ülikool

Kaltsiitsete mörtide spektrokeemiline analüüs viidi läbi induktiivse plasma aatomiemissioon spektromeetrilisel (ICP-AES) ja alalisvoolu kaarplasma aatomiemissioon spektromeetrilisel (DCP-AES) meetodil. Kasutati järjestikulist P4 7000 ICP-AES (Unicam Analytical Systems, Cambridge, England) aparatuuri ja SpectraSpan IIIB ühekanalilist DCP-AES (Beckman) seadmeid. Määramis-tingimuste ja aparatuuri detailne kirjeldus on toodud eelnevalt autorite poolt publitseeritud artiklites [1, 2].

Arheoloogilised mörtide proovid on võetud Tartu Jaani kirikust ja analüüsid on vajalikud kiriku restaureerimiseks. Lahustamiseks töödeldi proove 4 M soolhappega (Suprapure, Merck). Proovide lahustuvast osast määrati Ca, Mg, Al, Si, Fe, Pb ja Mn ICP-AES meetodil. Plasmaallika optimeerimiseks kasutati kaltsiumi emissioonjoont Ca II 396.847 nm juures ja häid tulemusi saadi kõikide elementide koosmääramisel. DCP-AES meetodit kasutati Na ja K määramiseks.

Kaltsiumi maatriksi mõju uuriti analüüsitavate elementide sisalduse (1 mg/l) määramisel erineva kaltsiumi sisaldustega lahustest. Kaltsiumi lahuste kontsentratsiooni varieeriti 0 kuni 500 mg/l ja arvutati määratavate elementide spektrihoonte suhteline intensiivsus. Märgatavat kaltsiumi maatriksi mõju ei esinenud. Esitatakse ka erinevate elementide spektrihoonte taustauuringud.

Kirjandus

1. L. Paama, P. Perämäki, L. Piiri et al. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1995, **10**, 117-119.
2. L. Paama, P. Perämäki et al. *Atom. Spectroscopy*, 1995, **16**, 248-250.
3. S. Vecchio, A. La Ginestra et al. *Thermochim. Acta*, 1993, **227**, 215-223.

MATRIX EFFECTS DUE TO CALCIUM IN ARGON PLASMA. ANALYSIS OF CALCITIC MATERIALS BY ICP-AES

L. Paama^a, P. Perämäki^b, T. Ilomets^a

^a Department of Chemistry, University of Tartu

^b Department of Chemistry, University of Oulu

The spectrochemical analysis of calcitic mortars were performed with the inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) and direct current plasma atomic emission spectrometer (DCP-AES). A sequential PU 7000 ICP-AES (Unicam Analytical Systems, Cambridge, England) and a SpectraSpan IIIB single-channel DCP-AES (Beckman) were used. The details of instrumentation and the operating conditions are given in the papers published in earlier by authors [1, 2].

The archaeological samples of mortars were taken from the St. John Church, Tartu and the analysis are important for restoration of the church. The dissolution of samples was obtained by refluxing them in 4 M hydrochloric acid (Supra pure, Merck) [3]. Ca, Mg, Al, Si, Fe, Pb and Mn were determined in the soluble part of samples by ICP-AES. For the source peaking the calcium emission line Ca II at 396.847 nm was used and satisfactory results were obtained for all the elements studied. The DCP-AES was used for the determination of Na and K.

The matrix effects due to calcium were studied by measuring analyte contents (1 mg L⁻¹ of each element) from solutions containing various concentration of calcium. The calcium solutions between 0 and 500 mg L⁻¹ were used and the relative intensities of the elements measured were calculated. The significant matrix effects of calcium were not encountered. The scan of different emission lines is presented.

References

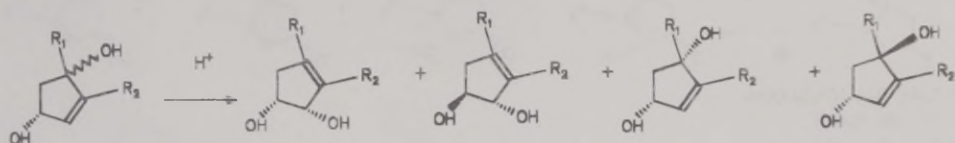
1. L. Paama, P. Perämäki, L. Piiri et al. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1995, **10**, 117-119.
2. L. Paama, P. Perämäki et al. *Atom. Spectroscopy*, 1995, **16**, 248-250.
3. S. Vecchio, A. La Ginestra et al. *Thermochim. Acta*, 1993, **227**, 215-223.

TSÜKLOPENTEENDIOOLIDE ALLÜÜLNE ÜMBERGRUPEERING

A. Paju, V. Allikmaa, T. Pehk¹, M. Lopp
Keemia Instituut,

¹Keemilise- ja Bioloogilise Füüsika Instituut

Asendatud tsüklopenteendioolide mono-THP atestaalide **1** hüdrolüüsil moodustus segu erinevatest 1,2- ja 1,3-dioolidest olenemata OH-rühma konfiguratsioonist lähteühendi tsükliks. Kuna meie üllatuseks selgus, et tsüklopenteendioolide (ja üldse tsükliiliste alkeendioolide) isomerisatsioonile ei ole senini tühelepanu pöördatud ja selgitamaks võimalusi sellise ümbergrupeerumise suunamiseks reaktsiooni tingimuste valikuga, uurisime analoogilist ümbergrupeerumist ka metüülasendatud **2** ja asendamata **3** tsüklopenteendioolidel. Ühendile **2** määrasime ka üksikute produktide tekkekinetika.



1 $R_1 = \text{Me}$; $R_2 = (\text{CH}_2)_3\text{COOMe}$

2 $R_1 = \text{Me}$; $R_2 = \text{H}$

3 $R_1 = R_2 = \text{H}$

Uuritud ühenditele leitud tasakaalulised suhted on toodud tabelis.

Ühend	1,2- <i>cis</i>	1,2- <i>trans</i>	1,3- <i>cis</i>	1,3- <i>trans</i>
1	9	42	32	17
2	10	53	21	16
3	9	36	42	13

Oluline on seejuures märkida, et produktide tekkekiirused on oluliselt erinevad kõige kiiremini tekivad 1,3-*cis* dioolid ja kõige aeglasemalt 1,2-*trans* dioolid. See asjaolu võimaldab reaktsiooni aega varieerides saada preparatiivselt kas 1,3-*cis* (prevaleerib isomerisatsiooni alguses) või 1,2-*trans* (prevaleerib tasakaalulises olekus) diooli.

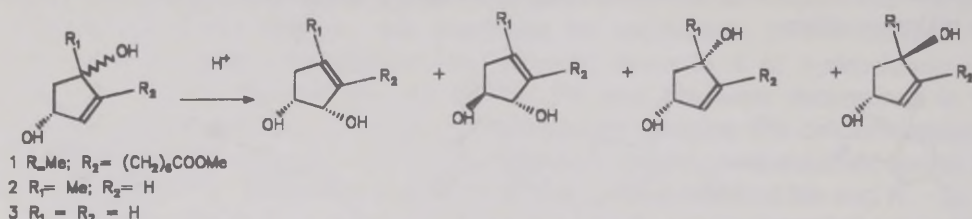
ALLYLIC REARRANGEMENT OF CYCLOPENTENEDIOLS

A. Paju, V. Allikmaa, T. Pehk¹, M. Lopp

Institute of Chemistry,

¹*Institute of Chemical Physics and Biophysics*

The hydrolysis of the mono-THP acetals of substituted cyclopentenediol **1** resulted in the mixture of different 1,2- and 1,3-diols not depending on the initial configuration of the OH-function. Surprisingly, the isomerization of cyclopentenediols (as well as other cyclic alkenediols) has served very little attention in the literature so far. In the present study we investigated the rearrangement of cyclopentenediols **1-3** to elucidate the dependence of the product ratio on the reaction conditions. For the compound **2** also the isomerization kinetics was measured.



The equilibrium ratios of the different cyclopentenediols in the acidic media are presented in table.

Compound	1,2- <i>cis</i>	1,2- <i>trans</i>	1,3- <i>cis</i>	1,3- <i>trans</i>
1	9	42	32	17
2	10	53	21	16
3	9	36	42	13

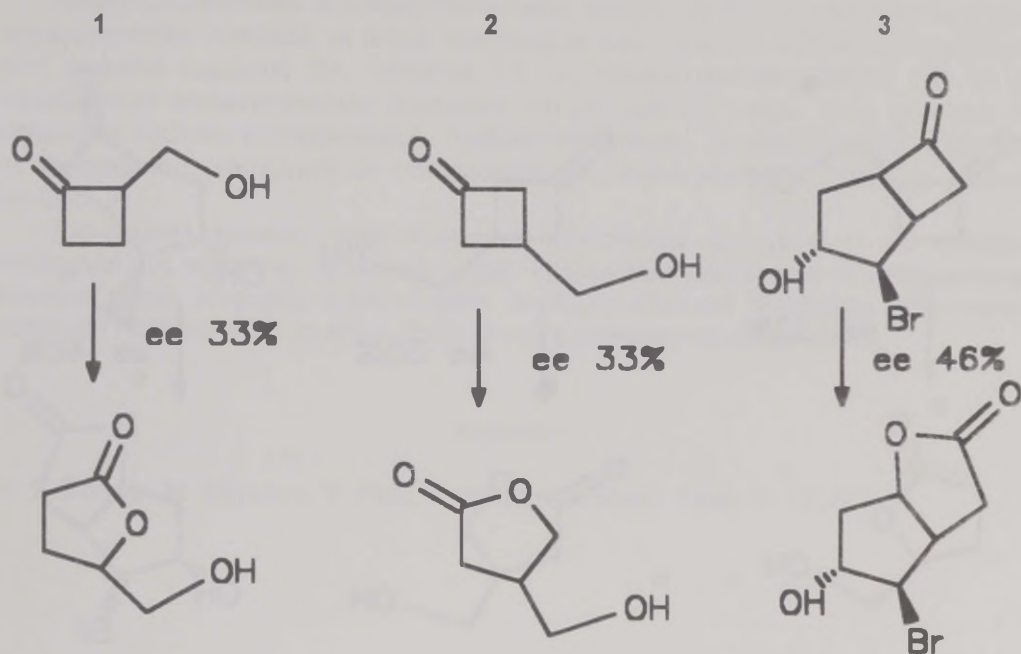
It is worth to mention that the rates of formation of different diols are considerably different-1,3-*cis* diols prevailing in the beginning of isomerization and 1,2-*trans* diols reach their maximum only on equilibrium. This phenomenon enables by varying the reaction time get preparatively either 1,3-*cis* (the main product in the beginning) or 1,2-*trans* (the main product in the equilibrium) diols.

TSÜKLOBUTANOONIDE ASÜMMEETRILINE BAEYER-VILLIGERI OKSÜDATSIOON

A. Paju, T. Kanger, T. Pehk*, M. Lopp
Keemia Instituut,

**Keemilise- ja Bioloogilise Füüsika Instituut*

Tsükliiliste ketoonide Baeyer-Villigeri oksüdatsioon on üheks mugavaks meetodiks hüdroksükarboksüülhapete või laktoonide saamiseks. Üllatavalt ei ole aga praeguseni tähelepanu pööranud selliste prokiraalsete või ratsemaatsete ketoonide asümmeetrilise oksüdatsiooni võimalusele vastavate enantiomeersetes ühendite saamiseks. Käesolevas töös on toodud andmed ketoonide 1-3 oksüdatsiooni kohta Sharplessi katalüsaatori manulusel. Oksüdatsiooni enantioselektiivsuseks saavutati 33-46% ee sõltuvalt kasutatud substraadist.

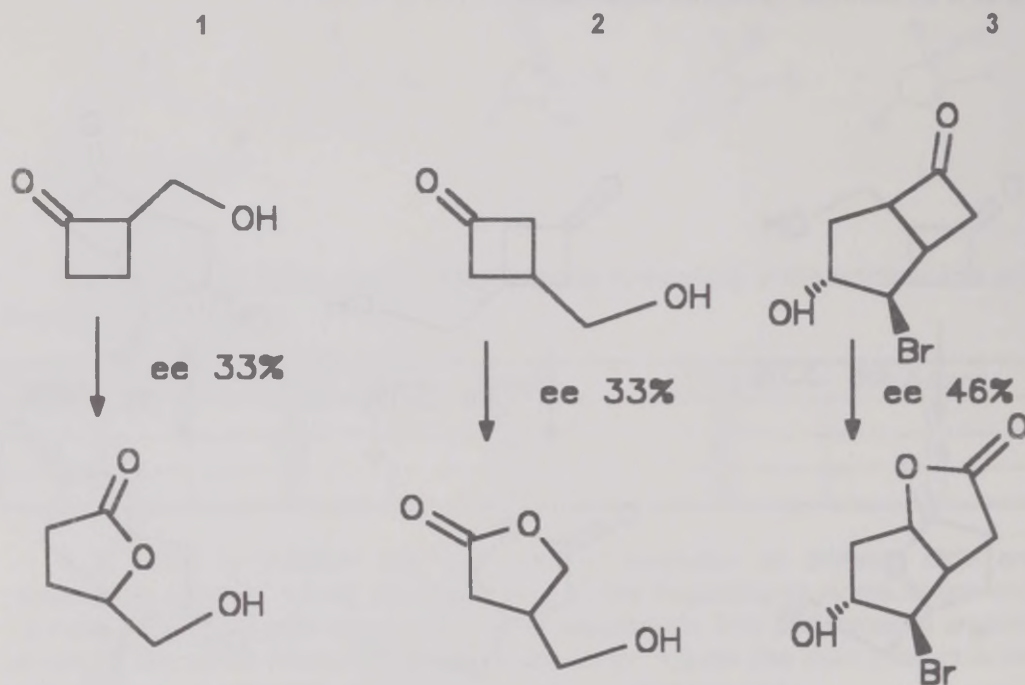


Kõik substraadid ja oksüdatsiooniproduktid identifitseeriti C^{13} TMR meetodil. Tekkinud enantiomeeride suhe määrati vastavate (S)-O-metüülmandelhappe estrite diastereomeeride suhte kaudu kas kõrgrsurve vedelikkromatograafiliselt või TMR meetodil.

ASYMMETRIC BAEYER-VILLIGER OXIDATION OF CYCLOBUTANONES

A. Paju, T. Kanger, T. Pehk*, M. Lopp
*Institute of Chemistry, **
Institute of Chemical Physics and Biophysics

The Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones is a convenient method for the synthesis of hydroxy carboxylic acids (lactones). Surprisingly, the possibility of the synthesis of enantiomeric compound from prochiral or racemic cyclic ketones have been neglected by in the literature. In the present study we reveal the data about the oxidation of the ketones 1-3 in the presence of Sharpless catalyst. We achieved selectivity 33-46% ee depending on the compound.



All substrates and reaction products were identified by ^{13}NMR spectroscopy. The ratio of the formed enantiomers was determined from the ratio of diastereomers of the corresponding (S)-O-methylmandelic acid esters by HPLC or/and ^{13}NMR spectroscopy.

SAAREMAA SILURI RIFILUBJAKIVIDE ORGANOGEOEKEEMILINE UURIMINE

V. Palu, J. Bondar, M. Bitjukov, V. Kattai
Keemia Instituut, Eesti Geoloogakeskus

Saaremaa varasiluri biohermsetes lubjakivides esinevad pruunid (bituminoosse ?) korallrifilubjakivi läätsed, mis pakuvad huvi geokeemikutele seoses balti naftade ja looduslike bituumenite geneesi probleemiga.

1992. aastal võeti kaks niisuguse lubjakivi proovi puuraukudest nr. 867 (Kurevere küla lähedal, sügavus 28,2 m) ja nr. 875 (Mustjala küla lähedal, sügavus 46,0 m). Petrograafiliste uuringute andmetel kujutavad need proovid endast mikriitset peenkiudkihilist savikas-dolomiidikat lubjakivi, impregneeritud kolloalginiitse orgaanilise ainega (OM).

Organogeokeemilise uurimise tulemusena, kasutanud kromatograafilist ja mass-spektromeetrilist meetodit, ei leitud mingisugust korrelatsiooni Saaremaa Mustjalast pärit lubjakivi hajutatud OA (sisaldus 2,8 %, bituminoossuskoefitsient 2,5 %) ja varem uuritud samavanuseliste looduslike bituumenite [1] vahel. Nad erinevad nii orgaanilise süsiniku isotoopkoostise, n-alkaanide jaotuse, isoprenoidkoefitsientide kui ka biomarkerite (steraanide ja triterpaanide) stereoisomeerse koostise ja jaotuse poolest.

Rasvhapete koostise järgi (ülekaalus homologid C_{16} ja C_{18}) on Mustjala rifilubjakivi OA alginiitne; termiliselt ümber kujunemata (steraanide stereoisomeerse koostise alusel arvatud küpsusindeks on 1,00, erinevalt looduslike bituumenite vastavast näitajast 4,00) ja ei ole jõudnud nafta genereerimise staadiumi.

Kirjandus

1. E. Bondar, M. Bitjukov, V. Palu, V. Kattai. *Oil Shale*, 1996. V. 13, N 2.

ORGANIC GEOCHEMICAL STUDY OF SILURIAN REEF LIMESTONES FROM THE SAAREMAA ISLAND

V. Palu, E. Bondar, M. Bityukov, V. Kattai
Institute of Chemistry, The Geological Survey of Estonia

In the Early Silurian bioherm limestones of the Saaremaa Island, lenses of brown (bituminous ?) coral reef limestones occur. They are of interest to geochemists in connection with the problem of genesis of Baltic oils and natural bitumens.

In 1992 two samples of the limestones have been taken from boreholes no. 867 (near Kurevere Village, depth 28.2 m) and no. 875 (near Mustjala Village, depth 46.0 m). By the petrological data the samples are micritic thin-fibrous lamellar clay-dolomitic limestones impregnated with colloalginitic organic matter (OM).

As a result of organic geochemical study of sample no. 875 (content of dispersed OM 2.8 %, bituminosity coefficient 2.5 %) using chromatographic and mass spectrometric methods no correlation between its OM and the studied earlier natural bitumens from the Silurian strata of the Saaremaa Island [1] has been found. They are different by the organic carbon isotope composition, n-alkane distribution, isoprenoid coefficients, biomarker (sterane and triterpane) stereoisomeric composition and distribution.

By the fatty acid composition (C_{16} and C_{18} homologues prevail) OM of Mustjala reef limestone is alginitic; thermally immature (maturation index calculated on the basis of sterane stereoisomeric composition is 1.00 contrary to 4.00 in natural bitumens), and did not reach oil generation stage.

References

1. E. Bondar, M. Bityukov, V. Palu, V. Kattai. *Oil Shale*, 1996. V. 13, N 2.

KLOORORGAANILISTE SOLVENTIDE MÄÄRAMINE MULLAS JA VEES AICI MOLEKULIABSORPTSIOONI JÄRGI

P. Parvinen
Oulu Ülikool

Antud uurimistöös käsitletakse AlCl₃ molekuliabsorptsiooni kasutamist kloori sisaldavate solventide nagu triklooretüleen ja tetraklooretüleen määramiseks vee ja mulla proovides. Erinevatest proovidest ekstraheeriti kloori ühendid orgaanilisse lahustisse, millest kloor määrati molekuliabsorptsiooni järgi. Meetod põhineb termiliselt stabiilse alumiinium monokloriidi moodustumisel kõrgel temperatuuril kloori sisaldavast proovist ja alumiiniumi lahusest (maatriksi modifikaator) grafiitküvetil [1].

AlCl₃ molekuliabsorptsiooni mõõdeti grafiitküvetiga AAS meetodil, kasutades plii aatomijoont 261.418 nm, mis oli emiteeritud Pb- katoodlambi poolt. Deuteeriumlampi kasutati taustaparanduseks [2, 3].

Meetod võimaldab kiirelt ja täpselt määrata kloori sisaldavaid orgaanilisi lahusteid keskkonnakaitse alastes proovides.

Kirjandus

1. K. Dittrich, B. Hanisch, H. J. Stärk, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1986, **324**, 497.
2. P. Parvinen, L. H. J. Lajunen, *Spectrosc. Lett.*, 1989, **22**(5), 533.
3. P. Parvinen, L. H. J. Lajunen, *Spectrosc. Lett.*, 1993, **26**(1), 197

MEASUREMENT OF CHLORINE CONTAINING ORGANIC SOLVENTS IN SOIL AND WATER SAMPLES BY AICI MOLECULAR ABSORPTION

P. Parvinen
University of Oulu

The present study was conducted to measure the molecular absorption of aluminium chloride for the evaluation of the amount of chlorine containing organic solvents like trichloroethylene and tetrachloroethylene in water and soil samples. From the different samples the chlorine compounds was first extracted in to organic solvent from which the chlorine was measured by molecular absorption. The method is based on the formation of thermally stable aluminium monochloride in high temperatures when adding chlorine containing sample solution with aluminium solution as matrix modifier in carbon rod furnace [1].

The molecular absorption of AlCl was measured in a carbon rod furnace AAS using the lead atomic line at 261.418 nm emitted from a Pb-hollow cathode lamp. A deuterium lamp was used for the simultaneous background correction [2, 3].

The method enables rapid and accurate determination of traces of chlorine containing solvents in samples connected to environmental protection.

References

1. K. Dittrich, B. Hanisch, H. J. Stärk, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1986, **324**, 497.
2. P. Parvinen, L. H. J. Lajunen, *Spectrosc. Lett.*, 1989, **22**(5), 533.
3. P. Parvinen, L. H. J. Lajunen, *Spectrosc. Lett.*, 1993, **26**(1), 197

UNIVERSAALNE ^{13}C TMR SPEKTROSKOOPIAL BASEERUV MEETOD ORGAANILISTE HAPETE DISSOTSIATSIOONI- KONSTANTIDE VÖRDLEVAKS MÄÄRAMISEKS.

T. Pehk

Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut

Orgaaniliste hapete ja aluste võrdlev analüüs nende segudest omab suurt prakti-
list tähtsust, sest ainult sel moel on garanteeritud identsed keskkonningimused
(lahuse koosseis, sealhulgas lisandid, temperatuur, lahuse ioonne jõud jne). Pakutud
meetod ei baseeru traditsioonilisel keemiliste nihete mõõtmisel sõltuvalt lahuse pH
väärtusest, mistõttu pK_a määramise peamine vea allikas (pH) elimineeritakse ning
meetod on kasutatav ka mittevesilahustes. Meetod baseerub võrdlusaine ja mõõde-
tava aine protonatsioonistmete võrdlusel võrrandi (1) põhjal:

$$\delta - \delta^a = \delta_d - \delta_d^a - n(\delta_d - \delta_p) + Rn(\delta_d^a - \delta_p^a) / [1 + (R - 1)n], \quad (1)$$

kus δ tähistab võrdlusaine protonatsioonitsentri läneduses asuva aatomi tuuma kee-
milist nihet, δ_d ja δ_p võrdlusaine keemilisi nihkeid deprotoneeritud ning protoneeritud
olekutes, δ^a , δ_d^a ja δ_p^a vastavaid keemilisi nihkeid mõõdetavas aines; n tähistab
võrdlusaine protonatsioonistmet, mis arvutatakse TMR keemilistest nihetest valemi
 $n = (\delta_d - \delta) / (\delta_d - \delta_p)$ järgi ning R võrdlusaine ning uuritava aine dissotsiatsioonikon-
stantide suhet. Titratsioonikõvera esitamine kujul, kus x -teljel on n ja y -teljel on $\delta - \delta^a$
resulteerub kellukakujulistes kõverates, mille analüüs võimaldab määrata soovitud R
väärtuse. Siiani on meetodit kasutatud paari uurimisgrupi poolt ainult võrrandi (1) liht-
sa erijuhuse korral, kus võrdlusaine ja mõõdetava aine keemilised nihked protoneerit-
ud ja deprotoneeritud olekus on identsed, mis praktiliselt esineb ainult mõningate
isotoop efektide määramise korral. Väljapakutud meetodi kontrollimine sirge ja harg-
nenud ahelaga karboonhapetes ja dikarboonhapetes näitab, et meetod on sobiv nii
suhteliselt suurte kui ka väga väikeste pK_a erinevuste määramiseks ning multikom-
ponentsete segude analüüsiks. Näidatakse, et meetodi abil võib mõõta üliväikesi
protonatsiooni tasakaalukonstantide erinevusi, alla 1 cal mooli kohta (!).

Pakutud meetodi eelised on järgmised:

1. Jääb ära vajadus pH kui limiteeriva faktori mõõtmiseks.
2. Võrdlev aluselise-happelise tasakaalu analüüs identsetes tingimustes.
3. Nõuded mõõdetavate ainete puhtuse suhtes on minimaalsed.
4. Meetodit iseloomustab äärmiselt kõrge selektiivsus.
5. Tulemuste mitmekordse kontrolli võimalus, kasutades erinevate ionisatsioonitsent-
rile lähedaste aatomite signaale dissotsiatsioonikonstantide suhte arvutamiseks.
6. Multikomponentsete segude ja homoloogiliste ridade võrdlev analüüs.
7. Erinevate happeliste tsentrite võrdlev analüüs samas molekulis.
8. Happelis-aluselise tasakaalu võrdlev analüüs mittevesilahustes, kaasa arvatud
superalustes ja superhapetes.
9. Isotoop efektide uuringud, kõrge isotooprikastus pole vajalik.

AN UNIVERSAL ^{13}C NMR METHOD FOR THE COMPARATIVE ANALYSIS OF ACID-BASE EQUILIBRIA

T. Pehk

Institute of Chemical Physics and Biophysics

Comparative analysis of acid-base equilibria from the mixtures of organic compounds is very important from the practical point of view, because only in mixtures one can guarantee identical environmental conditions, among them composition of solution, impurities, temperature, ionic power. Proposed method differs from the traditional NMR method, based on measuring the changes of chemical shifts as a function of solution pH. The main limiting factor of pK_a measurements is pH, and it is eliminated by the use of the degrees of protonation of reference and measured compound(s) according to the equation:

$$\delta - \delta^a = \delta_d - \delta_d^a - n(\delta_d - \delta_p) + Rn(\delta_d^a - \delta_p^a) / [1 + (R-1)n], \quad (1)$$

where δ is the chemical shift of an atom close to the protonation centre of the reference compound, δ_d and δ_p are the chemical shifts of this atom in deprotonated and protonated states, δ^a , δ_d^a and δ_p^a are corresponding chemical shifts for the measured compound, n is degree of protonation of the reference compound, calculated from the chemical shifts according to the equation $n = (\delta_d - \delta) / (\delta_d - \delta_p)$, and R is the ratio of dissociation constants from the reference and measured compound. By plotting n values against $\delta - \delta^a$ from the NMR titration one obtains bell-shaped curves, from which R values can be calculated with very high accuracy. ^{13}C NMR titrations are especially useful for the comparative studies of acid base equilibria in solutions due to sharp singlets in proton decoupled spectra, large dispersion of chemical shifts and comparatively large protonation shifts of several atoms close to the protonation site. Up to now the method has been used only by a couple of research groups according to the special restricted case of equation (1), where the chemical shifts in protonated and deprotonated states of the reference and measured compound are equal. This condition is fulfilled only in some isotope effect studies. In the present report the method has been used for the studies of mixtures of carboxylic acids to measure the effects of alkyl chain lengths and their branching on the pK_a values. Dicarboxylic acids have been measured to compare different acidic centres within the same molecule. New aspects of isotope effect measurements are discussed. It is shown, that the method can be applied for the studies of both the comparatively large and very small pK_a differences, down to less than 1 cal per mole. Following advantages of the method of pK_a difference ^{13}C NMR spectroscopy are stressed:

1. No need for pH measurement, which is a limiting factor in nearly all pK_a studies.
2. Allows comparative studies of acid base equilibria at truly identical conditions.
3. The criteria on purity of samples are quite low.
4. Offers very high selectivity, free energy differences corresponding to less than 4 J (1 cal) per mole can be measured.
5. Multiple check possibilities from single measurement by monitoring of NMR signals at different molecular sites.
6. Mixture of series of compounds or homolog. series can be studied in a single run.
7. Comparative analysis of different acidic or basic centres within the same molecule
8. Studies of non-aqueous solutions, involving studies on superacids and -bases.

KIVISÖE RIKASTAMINE JA TEMAST VÄÄVLI EEMALDAMINE

A. Perkson, O. Träss*
Tartu Ülikool, * Toronto Ülikool

Viimastel aastatel on kivisöe rikastamine pälvunud suurt tähelepanu. Seoses puhta õhu seaduse täiendustega USA-s 1990. aastal ja sarnaste keskkonna saastamist puudutavate karmide nõuetega arenenud lääneriikides on väävli eraldamine kivisöest muutunud kriitiliselt tähtsaks. Enamikul juhtudel on väävli eemaldamine kütteenest eelistatav võrreldes heitgaaside puhastamisega.

Lisaks olemasolevatele füüsikalistele kivisöe aherainest ja püriitidest puhastamise meetoditele on suurt tähelepanu pööratud nn. "sfäärilisele aglomeratsioonile", mis on parim olemasolev meetod väga peente kivisöe osakeste puhastamiseks ja kättesaamiseks.

Aglomeratsiooniprotsessi produkte või kivisütt, mida on puhastatud mingite teiste füüsikaliste meetoditega nagu flotatsioon, võib edasi rikastada keemiliselt, et eraldada ka orgaanilist väävli. Veel on vara rääkida sellise meetodika ökonoomsusest, kuid siiski küllaldase orgaanilise väävli hulga kivisöest eraldamisel, mis vastaks keskkonnakaitse nõuetele, oleks selle protsessi edasine arendamine soovitatav. Projekt, kus kasutatakse metanooli kui reagenti väävli eraldamiseks kivisöest, on teostamisel.

Esimesed tulemused kivisüsi-õli aglomeraatidega madalate õlikontsentratsioonide puhul, millele järgnes flotatsioon, olid lootustandvad. Parimad katsed sama söega, mis varem andsid kehvi tulemusi, on nüüd aherainete eemaldamisel 90% piires ja püriidi eemaldamisel 65% piires, kusjuures põlevaine saagis on 85%. Need tulemused saadi mitmeastmelise flotatsiooni abil õli kontsentratsiooniga 1% kivisöe suhtes ja vahutekitaja kontsentratsiooniga 60 ppm.

Väävli eraldamisel kivisöest kasutades metanooli solvendina, kombineerides ekstrahheerimist ja keemilist reaktsiooni, teostati uurimistöö neljas faasis. Eksperimentides kasutati Illinoisi maardla kivisöe proove IBC-101 ja IBC-108. Need proovid sisaldavad 4.32 ja 2.63 kaalu% väävli, millest vastavalt 70% ja 85% on orgaaniline väävel. Esialgsed katsed viidi läbi kõrgrõhu reaktoris kasutades metanooli ja vett solventidena. Mõned esimese faasi tulemused andsid eksperimentaalsete tingimuste valiku teise faasi eksperimentide jaoks, mis teostati poolpidevas reaktoris, kus solvent voolas läbi fikseeritud söekihi.

Teise faasi tingimused olid: reaktsiooni aeg 5 - 80 minutit, temperatuur 375-500°C, rõhk 0.35 kuni 6.98 MPa. Väävli protsent vähenes 39 kuni 50% võrra võrreldes lähteinega.

Kolmas faas viidi läbi plahvatusliku rõhu alandamisega. Reaktsiooni aeg 15, 30 ja 60 minutit, kivisüsi IBC-101, temperatuur 400 °C, rõhk 6.3 MPa ja kivisüsi/solvent suhe 1:2. Eraldus ainult 5-15% väävli koguhulgast, mis viitab eradunud väävli taasreageerimisele plahvatusliku rõhulanguse tulemusena tekkinud aktiivsöe sarnase produktiga.

Neljas faas teostati poolpidevas režiimis plahvatusliku rõhulangetamisega eksperimendi lõpus, kus uuriti lenduvate ainete ja väävli eraldamise mõju reaktsioonist enne rõhu alandamist. Reaktsiooni aeg 60 minutit, kivisüsi IBC-108, rõhk 0.35 MPa ja temperatuur 500 °C. Väävli eraldamise protsent oli 62% võrreldes 42% samadel tingimustel ilma rõhu alandamiseta. Seega kiire rõhu alandamine võimaldab tunduvalt suuremat väävli eemaldamist.

COAL BENEFICIATION AND SULFUR REMOVAL

A. Perkson, O. Trass*

*University of Tartu, * University of Toronto*

In recent years, coal beneficiation has received considerable attention. With the Clean Air Amendments of 1990 adopted in the USA and with similarly stringent environmental constraints elsewhere in the developed western world, removal of sulfur from coal has become even more critically important. Rather than flue gas scrubbing, removal at the source is preferable under most scenarios.

In addition to established coal physical cleaning methods form the ash and pyrites, the "spherical agglomeration" has received wide attention and appears to be the best available method of cleaning and recovering very fine coal particles.

The agglomerate products, or coal which has been cleaned by other physical means such as flotation, may be further beneficiated by chemical cleaning to remove organically bound sulfur also. Although it is premature to consider the economics of such an approach, if enough organic sulfur can be removed to produce coals meeting environmental regulations, further development of the process and engineering design would be warranted. A project in which methanol is used to extract and react with sulfur is in progress.

Early results with coal agglomerates at low oil levels followed by flotation were most encouraging. The best performance with the same coal that previously gave poor results are now in the region of 90% ash removal and 65% of pyritic sulfur removal, at a combustibles recovery of 85%. These results were obtained by multistage flotation, with oil at 1wt% of the coal at 60 ppm frother.

A study of the sulfur removal from coal using methanol as a solvent, combining extraction and reaction has been conducted in four phases. Experiments were carried out using Illinois Basin Sample Coal Program coals IBC-101 and IBC-108. These coals have total sulfur contents of 4.32 and 2.63 wt% of which 70 and 85%, respectively is organic sulfur. Preliminary experiments were carried out in a semi-batch reactor using methanol and water as solvents. Some of the results led to the selection of experimental conditions for the second phase which was carried out in a semi-continuous reactor, with solvent flowing through a fixed bed of coal.

Phase two covered reaction times of 5 to 80 minutes, both coals, temperatures from 375 to 500 °C, and pressures from 0.35 to 6.98 MPa. The percentage of sulfur was reduced 39 to 50% from feed to product. The third phase was conducted in a batch rapid decompression mode. It covered the reaction times of 15, 30 and 60 minutes, coal IBC-101, a temperature of 400 °C, a pressure of 6.3 MPa and coal-to-solvent ratio of 1:2. Only 5 to 15% of total sulfur was removed, indicating major reincorporation of extracted sulfur into the charcoal-like highly reactive product.

The fourth phase was conducted in a semi-continuous rapid decompression mode where the impact of the removal of volatiles and extracted sulfur prior to the decompression was studied. A reaction time of 60 minutes, coal IBC-108, a pressure of 0.35 MPa, and a temperature of 500°C were used followed by rapid decompression. Total sulfur removal was 62 percent compared to 42 under the same conditions without decompression. Thus, rapid decompression allowed significantly enhanced sulfur removal.

TARTU JAANI KIRIKU TERRAKOTAMATERJALIDE KAHJUSTUSED SOOLADE TOIMEL

L. Piiri, K. Utsal, H. Helves, K. Kõrge, T. Ilomets

Orgaanilise keemia instituut, Tartu Ülikool

Soolade esinemine terrakotamaterjalides põhjustab nende lagunemise.

Sooli moodustavate katioonide ja anioonide suhteline sisaldus määrati ionkromatograafiliselt, nende mineraalne koostis röntgendifraktomeetriliselt. Elementide sisaldus määrati keemiliste meetoditega. Terrakotafiguure kinnitava mördi uurimiseks kasutati ka diferentsiaaltermograafilist meetodit (TG, DSC).

Jaani kiriku käärkambri peade friisil on osa figuure väga kahjustatud. Neist uuriti vasakult lugedes nr. 13, nr. 14 ja nr. 15. Proovide numbrid on tähistatud vastavalt JK-1S, JK-2S, JK-3S.

Anioonide ja katioonide sisaldus (%): JK-1S: Cl-0.45; NO₃-0.20; SO₄-99.34; Na-2.39; K-3.30; Ca-44.33; Mg-49.98. JK-2S: Cl-0.28; NO₃-0; SO₄-99.72; Na-1.29; K-1.80; Ca-11.97; Mg-84.94. JK-3S: Cl-0.07; NO₃-0.12; SO₄-99.81; Na-0.30; K-2.31; Ca-11.43; Mg-85.96

Soolade mineraalne koostis: JK-1S: CaSO₄·2H₂O (kips); KNO₃ (niter); MgSO₄·7H₂O (epsomiit); SiO₂ (kvarts); päevakivi, vilk. JK-2S: CaSO₄·2H₂O; MgSO₄·7H₂O; MgSO₄·6H₂O (heksahüdriit); kvarts, päevakivi. JK-3S: CaSO₄·2H₂O; MgSO₄·7H₂O; MgSO₄·6H₂O; kvarts, päevakivi.

Kahjustatud terrakotakujude pinna lahtisest soolade kihist on vees lahustuvat osa sageli 76 % ja enam. Figuuri JK-1S nišis oleva mustjashalli lahtise saasta analüüs andis järgmised tulemused: vees lahustuvat osa on 5.5 %, kuumutuskadu 1000 °C juures on 4.7 %, millest osa kuulub orgaanilisele ainele. Mineraalse aine koostis enne kuumutamist: kvartsi 69.61%; päevakivi 0.95 %; kaltsiiti (CaCO₃) 6.64 %; dolomiiti (CaCO₃·MgCO₃) 7.80 %; kipsi 0.50 %; hüdrovilku 5.28 %; hematiiti (Fe₂O₃) 1.05 %.

Soolade sisaldus kiriku lõunakülje tellistelt (%);

JK-4S (Münnichi kabeli lõunaseinalt, punane): Cl-0.03; NO₃-52.65; SO₄-47.37; Na-0.65; K-65.85; Ca-25.19; Mg-9.30. Mineraalid: CaSO₄·2H₂O; KNO₃; MgSO₄·6H₂O; H₄Mg(SO₄)₃·3H₂O; kvarts, päevakivi, vilk. JK-5S (Münnichi kabeli lääneseinalt, beez): CaSO₄·2H₂O; KNO₃; MgSO₄·7H₂O; CaCO₃; kvarts, vilk. JK-6S (Münnichi kabeli lõunaseinalt, roosa): CaSO₄·2H₂O; KNO₃; MgSO₄·7H₂O; MgSO₄·6H₂O; kvarts, päevakivi. JK-7S (Münnichi kabeli lõunaseinalt, valge): CaSO₄·2H₂O; KNO₃. JK-8S (Koori lõunaseinalt, valge): KNO₃; MgSO₄·7H₂O.

Kiriku lääneportaali rohelise glasuuriga kaetud ääretelliste glasuurikihil on laiguti peent, peenekristallilist valget, vees vähelahustuvat soolakihti (CaSO₄·H₂O).

Käärkambri peadefriisi nr. 2 avausest võetud mördi analüüsi tulemused: mört on tugev, hallikasvalge, veeimavus 24.4 m %; poorsus 38.5 v %; d=1.58 g/cm³. Soolhappes (1:2) lahustub 38.1 %. Liiva granulomeetiline jaotus > 3 mm 4 %, 3-1 mm 17 %, 1-0.25 mm 72 %, < 0.25 mm 7 %. Vees lahustuvat osa on 0.31 %, selles NO₃- 0.04 %, CaSO₄·2H₂O 0.15%. CaCO₃ sisaldus mördis määratuna kolmel erimeetodil ning diferentsiaaltermograafiliselt on 31.0 %. Magneesiumi sisaldus on alla 1 %. Röntgendifraktomeetriliselt leiti SiO₂, CaCO₃ ja päevakivi.

SALT DAMAGES ON TERRACOTTA MATERIALS OF ST. JOHN'S CHURCH IN TARTU/DORPAT

L. Piiri, K. Utsal, H. Helves, K. Kõrge, T. Ilomets
Institute of Organic Chemistry, University of Tartu

The occurrence of soluble salts in porous terracotta materials causes their decay.

The salt efflorescences and damages occur rather randomly at the St. John's church. The composition of the salts on different walls varies significantly[2]. The salt samples were analysed by the means of ion chromatography, X-ray diffractometry and by chemical methods. For the analysis of the binding mortar of the terracotta figures, differential thermographic methods were used.

Some of the head figures on the sacristy frieze of the church are heavily damaged by the salt crystallisation. The faces 13, 14 and 15 (from the east) were studied. The numbers of the samples are JK-1S, JK-2S and JK-3S respectively. The ionic composition was found to be as follows (rel%):

JK-1S: Cl-0.45; NO₃-0.20; SO₄-99.34; Na-2.39; K-3.30; Ca-44.33; Mg-49.98

JK-2S: Cl-0.28; NO₃-0; SO₄-99.72; Na-1.29; K-1.80; Ca-11.97; Mg-84.94

JK-3S: Cl-0.07; NO₃-0.12; SO₄-99.81; Na-0.30; K-2.31; Ca-11.43; Mg-85.96. The following minerals were found: JK-1S: gypsum (CaSO₄·2H₂O), niter (KNO₃), epsomite (MgSO₄·7H₂O), quartz, feldspar, mica; JK-2S: gypsum, epsomite, hexahydrate (MgSO₄·6H₂O), quartz, feldspar; JK-3S: gypsum, hexahydrate, quartz, feldspar; The loose salty surface of the terracotta figures contained water solutes mostly 76% and more. The analysis of the greyish deposit from the niche at the face 13 gave the following results: water solutes 5.5%, ignition loss at 1000 °C 4.7%. The mineral composition before heating was: quartz 69.61%, feldspar 0.95%, calcite (CaCO₃) 6.64%, dolomite (CaCO₃·MgCO₃) 7.80%, gypsum 0.50%, hydromica 5.28%, hematite (Fe₂O₃) 1.05%;

Salts from the southern wall bricks of the church were identified as follows: JK-4S (chapel of Münnich, southern side, red): Cl-0.03; NO₃-52.65; SO₄-47.37; Na-0.65; K-65.85; Ca-25.19; Mg-9.30; Minerals: gypsum, niter, hexahydrate, quartz, feldspar, mica and H₄Mg(SO₄)₃·3H₂O; JK-5S (chapel of Münnich, western side, beige): gypsum, niter, epsomite, calcite, quartz, feldspar, mica; JK-6S (chapel of Münnich, southern side, pink): gypsum, niter, epsomite, hexahydrate, quartz, feldspar; JK-7S (chapel of Münnich, southern side, white): gypsum, niter; JK-8S (choir, southern side, white): niter, epsomite; The fine water soluble salt layer on the glazed brick surfaces of the western portal was identified as gypsum.

The binding mortar from the hole of the missing figure nr.2 at the sacristy frieze was also studied. The mortar was strong and greyish-white with the porosity of 38.5v%, water absorption of 24.4 m% and density of 1.58. The acid (HCl 1:2) soluble portion was 38.1%. The fractions of the insoluble remainder were: >3mm 4%, 3-1mm 17%, 1-0.25mm 72% and <0.25mm 7%. Water solutes were 0.31% total, NO₃-0.04%, gypsum 0.15%. The quantity of CaCO₃, determined by four methods was 31.0%. The amount of Mg was found to be below 1%. The X-ray diffraction analysis showed quartz, calcite and feldspar.

AROMAATSETE AMINOÜHENDITE (SAMIINI) FOTOKATALÜÜTILINE OKSÜDEERIMINE PÕHJAVETES

S. Preis, M. Kritsevskaja, A. Hatsenko
Keemiatehnika instituut, Tallinna Tehnikaülikool

Raketikütuse jäätmete - samiini - reostatud Keila-Joa põhjavee fotokatalüütilist oksüdeerimist uuriti eksperimentaalselt laboratoorses ja välitingimustes. Raketikütus koosneb põhiliselt ksüliidiinide (dimetüülaniinide) segust ja trietüülamiinist. Sellega reostatud vee pH on 7.5- 8.5, keemiline hapniku tarvidus (KHT) on 1000-2500 mg O/l ja ksüliidiinide kontsentratsioon 200-400 mg/l. Bioloogilised puhastusmeetodid on ebaefektiivsed lisandite kõrge toksilisuse tõttu. Kirjanduses leiduv informatsioon ja eelnevalt tehtud katsed näitavad selgelt, et paljud orgaanilised ained on kiiresti fotokatalüütiliselt lagundatavad. Informatsiooni aminoühendite fotooksüdeerimise kohta kirjanduses leida ei õnnestunud. Teiseks, vee töötlemine TiO_2 suspensioonis on seotud pideva segamise vajadusega, et hoida katalüsaatori osakesi vee pinnale võimalikult lähedal. Uuringutes kasutati ujuva kandja pinnale kinnitatud katalüsaatorit.

Laboratoorsed katsed põhjavee proovidega teostati magnetsegajaga varustatud perioodilises reaktoris. Oksüdeerimise tulemuste hindamiseks määrati KHT ja ksüliidiini kontsentratsioon.

Põhjavee proovid töödeldi pH 3.0, 11.0 ja neutraalses keskkonnas. Oksüdeerimise tulemused näitavad, et ksüliidiini oksüdeerimine läheb paremini happelises ja leeliselises keskkonnas. Samal ajal kõige kiirem KHT vähenemine saavutati neutraalses keskkonnas, happelises ja leeliselises keskkonnas oli KHT vähenemine aeglasem. Protsessi efektiivsust saab hinnata nähtava kvantsaagisega (NKS), mis on defineeritud kui ksüliidiini kontsentratsiooni või KHT vähenemine jagatud energia suurusega, mis on jõudnud töödeldatava vee pinnale, ja korrutatud töödeldatava proovi mahuga. NKS suurused ksüliidiini oksüdeerimiseks olid 1.5, 8.8 ja 6.3 mg/Wh vastavalt neutraalses, happelises ja leeliselises keskkonnas. KHT vähenemist iseloomustavad vastavad NKS suurused 31.0, 16.7 ja 21.6 MG O/Wh. Üldiselt, põhjavee KHT suhteline vähenemine oli kuni 30%-ni, ksüliidiini kontsentratsiooni vähenemine 80% happelises ja leeliselises keskkonnas. See näitab, et ksüliidiin oksüdeerub fotokatalüütiliselt selektiivselt.

Pooltööstuslikul katsel saastatud põhjaveega oli katalüsaator puistatud vee pinnale pärast vee pumpamist kilevani. pH ei olnud reguleeritud ja jäi neutraalsesse piirkonda. Vett segati reaktoris ainult tuule toimele. Veepind kilevannis ei olnud katalüsaatoriga kaetud ühtlaelt. Katalüsaator liikus vee pinnal. Ksüliidiini kontsentratsioon põhjavees langes kolme nädala jooksul 307-st kuni 10 mg/l ja KHT 1200- 440 mg/l-ni.

PHOTOCATALYTICAL OXIDATION OF AROMATIC AMINO-COMPOUNDS IN AQUATIC SOLUTIONS AND GROUND WATER FROM ABANDONED MILITARY BASE

S. Preis, M. Krichevskaya, A. Khartchenko

Department of Chemical Engineering, Tallinn Technical University

As a result of disposal of rocket fuel residues into the soil of abandoned military base in Keila-Joa, Estonia, the ground water in its territory is heavily polluted. The rocket fuel consists mainly of the mixture of different isomers of xylidines (dimethylanilines) and triethylamine. The pH such ground water, deposited in natural caves inside limestone rock, ranges between 7.5 to 8.5, chemical oxygen demand (COD) from 1000 to 2500 mg O/L and concentration of aromatic amino compounds - as xylidines - from 200 to 400 mg/L. The described ground water is totally nonbio-degradable. Due to its pronounced carcinogenic properties, xylidine is the major problem of the ground water.

Experimental research into the photocatalytical oxidative treatment of aquatic solutions of aromatic amino compounds and polluted groundwater was undertaken. Titanium dioxide in anatase form was selected as a photocatalyst. Both laboratory scale as well as pilot plant experiments were carried out. 2,4-Xylidine and p-toluidine were chosen as model compounds in laboratory tests.

The photodecomposition process efficiency described as the apparent quantum yield varies with both pH and initial amino compound concentration. The photooxidative treatment of the aquatic solutions of aromatic amino compounds and the groundwater was found to be more effective in strongly alkaline and acidic media. The apparent quantum yield of the process, defined as the quantity of destroyed amino compound divided by the energy reaching the surface of the solution, was at its minimum at pH 7. The higher the amino compound concentration, the higher the apparent quantum yield. Temperature of samples to be treated had minor effect on the oxidation process rate. 2,4-Xylidine was found to be more resistant to photooxidation than p-toluidine. The introduction of calcium ions into the solution to be treated reduced the solution COD, due to the formation of indissoluble calcium salts of carbonic acids. The turbidity caused by the presence of lime, as calcium oxide in concentration of 5 g/L, did not reduce the rate of photooxidation. Anatase, immobilised onto the surface buoyant hollow glass microspheres (LP-ImpEx, Estonia), was less effective than being suspended in a slurry, although photooxidation proceeds successfully even in the worst conditions of the pilot plant experiment: Xylidine concentrations was reduced from 310 to 5 mg/L in three weeks under conditions of pH 7.5 and late cloudy autumn. Generally, the use of buoyant catalyst simplifies the process design and gives the opportunity to use solar radiation energy in simple shallow ponds without permanent mixing.

FENOOLSETE ÜHENDITE FOTOKATALÜÜTILINE OKSÜDEERIMINE PÕLEVKIVITÖÖSHTUSE HEITVETES

S. Preis, J. Terentjeva, A. Rozkov

Keemiatehnika instituut, Tallinna Tehnikaülikool

Eestis töödeldakse termiliselt ca 1.4 miljonit tonni põlevkivi aastas. Poolkoks heidetakse tuhamägedele. Pesuveed ja sademete veed on tuhamägedel küllastunud orgaaniliste ja anorgaaniliste ühenditega. Päevas tekib keskmiselt 7200 m³ heitvett, mille pH on vahemikus 10.2-12.3, KHT 2500-4500 mg O/l ja fenoolide sisaldus 400-1400 mg/l. Käesoleval ajal juhitakse heitvett Soome lahte ilma puhastamata. On leitud, et biopuhastus ei saa oluliselt vähendada fenoolsete ainete sisaldust heitvees. Fenoolsete ainete oksüdeerimine enne biopuhastust nõuab suurt oksüdantide kulu. Alternatiiviks kasutati fotokatalüütilist oksüdeerimist, kasutades titaandioksiidi anataasi kujul UV-kiirguse toimet. Fenool, p-kresool, resortsiin ja 5-metüülresortsiin (5-MR) valiti mudelaineteks.

Fotolagunemise protsessi efektiivsus muutub mõlema, nii pH, kui ka fenoolsete ainete algkontsentratsiooni muutusega. Protsess oli efektiivsem tugevas leeliselises keskkonnas pH 12-13, vähemefektiivne pH 11 juures. Fenool allub oksüdeerimisprotsessile raskemini, kui resortsiin, p-kresool ja 5-MR. Fotoooksüdatsiooni võimelt ei erinenud kiirgusallikad 254 ja 365 nm juures. Kiirguse intensiivsuse kasvuga kasvas ka fotoooksüdatsiooni protsessi kiirus. Nähtav kvantsaagis oli madalam kõrgama kiirguse intensiivsuse juures. Katsetel 5-MR-ga pH 3.0 juures oli TiO₂ kontsentratsioon 0.5, 1.0 ja 3.0 g/l. Reaktsiooni kiirus suurenes anataasi kontsentratsiooni suurenemisega. KHT analüüs näitas, et kõikides katsetes ei toimunud fenoolsete ainete täielikku mineraliseerimist. Kaltsiumioonide juureolek vähendas uuritavate lahuste KHT-d lahustumatute kaltsiumsoolade tekke tõttu.

Mudelainetga läbiviidud katsete tulemusi võrreldi tuhamägede heitvee fotoooksüdatiivse puhastuse tulemustega. On näha, et heitvees sisalduvate fenoolsete ainete fotokatalüütiline oksüdatsioon toimub selektiivselt ja efektiivsemalt tugevas leeliselises keskkonnas. Heitvee oksüdatsioon toimus paremini heitvee lahjendamisel veega suhtega 3 : 1 - 75% heit- ja 25% puhast vett. See võib olla lahjendamata heitvee kõrge optilise tiheduse tõttu või oksüdatsiooni kõrvalproduktide polükondensatsiooni tõttu katalüsaatorite osakeste pinnale.

Anataas kinnitatuna ujuvatele õõnsatele klaasmikrosfääridele näitas madalamat fotokatalüütilist aktiivsust, kui suspensioonina kasutatult. Seda võib põhjendada katalüsaatori kontaktpinna vähenemisega, mis oli tingitud tema kinnitamisest klaaspinnale.

Fenoolsete heitvete fotoooksüdatiivne eeltöötlemine parandab järgnevalt bioooksüdatsiooni protsessi. Fenoolsete ainete bioloogiline lagundamine ja mikroorganismide kasv toimusid kiiremini eeltöödeldud vees. *Rhodococcus sp.* ja aktiivmuda mikroorganismid kasvasid pärast toksilist šokki kiiremini eeltöödeldud vees. See kinnitab, et fotokatalüütiliselt eeltöödeldud heitvesi on madalama toksilisusega fenoolsete ühendite selektiivse oksüdatsiooni tõttu.

PHOTOCATALYTICAL OXIDATION OF PHENOLIC COMPOUNDS IN WASTEWATER FROM OIL SHALE TREATMENT

S. Preis, V. Terentjeva, A. Rozkov

Department of Chemical Engineering, Tallinn Technical University

Up to 1.4 million tons per year of the oil shale mined in Estonia is treated thermally. The solidwaste, semicoke, is flushed out of the retorts and disposed of in an ash dump. Subsequent to drainage through the semi-coke the ash dump wastewaters, derived from flushing water and atmospheric precipitation, are saturated with soluble organic and inorganic substances. The flow rate of wastewaters average 7200 m³/day, the pH ranges between 10.2 to 12.3, COD from 2500 to 4500 mg O/L, content of phenols from 400 - 1400 mg/L. Presently the ash dump wastewaters reach the Gulf of Finland without purification. It has been found that the biological purification processes are not able to reduce adequately the phenolic compound content of the ash dump wastewater. The direct oxidation of phenolic compounds prior to biological treatment consumes large dosages of oxidants. As an alternative, photocatalytical oxidation using titanium dioxide in anatase form irradiated by UV-light was taken into consideration. Phenol, p-cresol, resorcinol and 5-methylresorcinole (5MR) were chosen as model compound for the experiments with synthetic phenolic solutions.

The photodecomposition process efficiency described as the apparent quantum yield varies with both pH and initial phenolic compound concentration. The process was found to be more effective in strongly alkaline media pH 12 to 13. The apparent quantum yield of the process defined as the amount of the destructed phenolic compound divided by the amount of energy, reached the surface of the solution, has its minimum at pH 11. Phenol is the most resistant substance, resorcinol, p-cresol and 5MR yield better to photooxidation. No difference was found between short-wave and near-UV radiation photooxidation abilities for the destruction of phenolic compounds in slurry type reactors. The photooxidation process rate increases with the increasing irradiation intensity. However, the higher the irradiation intensity the lower the apparent quantum yield. TiO₂ concentrations of 0.5, 1.0 and 3.0 g/L were tested under the conditions of pH 3.0 in experiments with 5-MR. The reaction rate increased with increasing anatase concentration. The analysis of COD reduction in all experiments showed that there is no direct mineralization of phenolic compounds: the theoretically calculated COD of the residual phenolic compounds is smaller than the COD value obtained by experimental measurements. The presence of radical scavengers, carbonate ions, in concentration of 20 g/L as sodium carbonat only slightly reduced the solution COD due to the formation of insoluble calcium salts of organic acids.

The photooxidative pre-treatment of phenolic wastewaters improves subsequent biooxidation processes. The biodegradation of phenolic substances and the rate of growth of microorganisms were faster in pre-treated wastewater. *Rhodococcus sp.* as well as the microorganisms of the active sludge recovered after the toxic shock faster when pre-treated wastewater was added than the after addition of the original wastewater. All this indicates lower toxicity of the photocatalytically pre-treated wastewater due to selective oxidation of substituted phenols and resorcinols. The last circumstance makes the photooxidative treatment method attractive as an object for further investigations in an oxidative pre-treatment method of phenolic wastewaters.

ELEKTRONMIKROSKOOPIA VÕIMALUSED E HITISTE KIVIMATERJALIDE KORROSIONIKAHJUSTUSTE UURIMISEKS

M. Põldme, U. Kallavus
Tallinna Tehnikaülikool

Korrosiooni mõju materjalidele on kaheastmeline. Kõigepealt toimuvad silmale nähtamatud muutused nende mikrostruktuuris. Muutub materjalide poorsus, pooride iseloom, tekivad mikropraod, moodustuvad ja kasvavad sekundaarsete (uute) faaside monokristallid (kaltsiit, ettringiit jt.). Alles seejärel tekivad muutused materjali makrostruktuuris.

Ehitusmaterjalide (betooni, krohvi jt.) korrosiooninähtuste uurimisel on tähtsal kohal nende välis- ja sisemiste murdepindade morfoloogiline uurimine skaneerivas elektronmikroskoobis. Selle abil saadakse ainulaadset ja praktiliselt vahetut (ainult värvid puuduvad) visuaalset informatsiooni toimuvate protsesside kohta. Käesolevas töös selgitatakse elektronmikroskoopia võimalusi korrosiooni varajase astme avastamiseks.

Nii selgitati elektronmikroskoopilise uuringu abil välja põhjus, miks keraamiliste plaatidega kaetud välisseina paneelidest kukkusid alla plaadid. Selgus, et betoonist vuugid olid muutunud tsemendi väljalahustumise tõttu hõredaks ja osaliselt lagunenud, eeskätt plaadi ja vuugi kokkupuutepinnal, mis põhjustas vee tungimise plaatide alla. Plaadi aluspinna ja betooni vaheline side lagunes aja jooksul tsüklilisel märgumisel ja kuivamisel tsemendikivi hüdrolüüsumise tulemusena. Ilmselt aitas plaatide lahtitulekule kaasa ka vee külmumine plaadi all.

Atmosfääriga kokkupuutuvate (sillad, postid) vanade betoonide (aastatest 1935-36) mikrostruktuuri uurimisel selgus, et neile olid iseloomulikud monokristallidega täitunud poorid betooni sisemuses. Leidus $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ettringiidi ning kaltsiumsilikaat-hüdraatide kristalle. See näitab, et toimub ainete migratsioon betooni mahus, mis võib põhjustada süsteemi muutumist nii homogeenseks kui ka heterogeenseks.

Merevee ja õhu piiril oleva betooni tsemmentkivi uurimine elektronmikroskoobis näitas iseloomulikku hõredat ja hästi kristallilist sisestruktuuri. See võimaldas selektada karboniseerumisprotsessi suhteliselt suurt sissetungi sügavust materjali sisse.

Eripärane on Ülemiste veepuhastusjaama veereservuaaride betooni mikrostruktuur. Betoon on kahjustunud kogu mahu ulatuses. Tsemendikivist on osa hüdrolüüsunud ja kantud vette ning pooridesse, kuhu on "kunstipäraselt" kasvanud sekundaarsed kristallid. Seejuures on tsemendikivi väljalahustumine toimunud nii täiteaine osakeste vahelt kui ka kokkupuutepinnalt tsemendikiviga.

Uuriti ka erineva vanusega krohvide mikrostruktuuri. Kõikidele krohviproovidele, mis olid pärit nii sellest sajandist kui ka eelmise keskpaigast, olid iseloomulikud kahjustused sideaine väljapesemise tõttu (suur poorsus). Samuti leiti tsemendikivi mineraalide monokristalle. Samas oli krohvidel säilinud hea nakkumine side- ja täiteaine vahel. Siit võib järeldada, et ajal, millal tsementi ei tuntud, kasutati krohvi valmistamisel hüdraulilist lupja.

Traditsiooniliste keemilise ja röntgendifraktsioonanalüüsi täiendamine mikrostruktuuri morfoloogiliste uuringute andmetega võimaldas komplekselt määrata ehitiste kivimaterjalide korrosioonikahjustuse ulatuse, sügavuse ning iseloomu.

USAGE OF ELECTRON MICROSCOPY IN SURVEY OF CORROSION DAMAGES OF STONE BUILDING MATERIALS

M. Põldme, U. Kallavus
Tallinn Technical University

Corrosion of materials can be provisionally discussed in two structural levels. Invisible processes in the microstructure start long before the material is considered corroded in conventional meaning. Before visible macrochanges many other phenomena may occur like changes in porosity, microcracking, development of monocystals of secondary (new) phases (calcite, ettringite), etc.

Scanning electron microscope is the most useful tool for the investigation of fractured surfaces of stone building materials to lighten microstructural changes. Furthermore it provides unique and practically direct (only colours are missing) visual information about processes. In this report, some examples of usage of electron microscopy in the corrosion study are discussed.

With the aid of electron microscopy the reason why ceramic plates broke away from concrete panels was cleared. The density of concrete joints had remarkably diminished due to the leaching out of the cement. The connection between plates and joints was weakened. That allowed water encroachment under the plates. The hydrolysis of cement caused by season dry and moisture decomposed the bonding between concrete and backside of the ceramic plate. Formation of ice crystals at winter period accelerated the process.

The structure of old concrete being in the contact with atmosphere (from 1935-36) showed the migration of matter inside the material. The pores were filled with newly formed monocystals. Crystals of ettringite, calcium hydroxide and calciumsilicate hydrate were found in the structure. That migration of matter could cause uncontrolled changings towards homogeneity or heterogeneity of the structure and cause the breakdown of the material.

The microdensity of concretes standing at the boundary of seawater and air had remarkably diminished and many of different crystals appeared. That finding helped to explain the deep carbonation of the material.

The microstructure of concrete brought from water reservoir at Ülemiste water station was rather distinguished. The concrete was damaged in whole bulk. Part of the cement paste was hydrolysed and leached out. Pores were densely filled with "artificially" formed secondary crystals. The leaching out occurred between particles of filler and along boundaries between filler and cement paste.

Investigation of old plasters revealed the effect of leaching out the binding agent. That caused the increasing porosity of the material. Also, the formation of new monocystal occurred. From the other hand old plasters remained good contact between filler and binder. The reason is that in old times before the cement was discovered people used hydraulic lime in the preparation of plaster.

Enrichment of traditional chemical and X-ray diffraction analysis with morphological survey with the aid of electron microscope enables complex evaluation of the state of corroded stone building materials.

SILIKAATSETE EHTUSMATERJALIDE KORROSION LOODUSKESKKONNAS

M. Põldme, M. Varandi, J. Põldme
Tallinna Tehnikaülikool

Uuriti rea Eestis kõige rohkem kasutatud ehistusmaterjalide (betoon, tellis, silikatsiit ja krohv) korrosioonikahjustusi keemiliste ja füüsikaliste meetoditega. Proovid olid võetud Tallinna suurpaneelilamute paneelidest, vanadest ning selgete korrosioonikahjustustega ehitistest ning konstruktsioonidest.

Betoonides ja krovhides oli toimunud peamiselt I (väljalahustumine) ja II (reageerimine väliskeskkonnas olevate ainetega) tüüpi korrosioon ning silikatsiidis ja tellises - II tüüpi korrosioon. Väljalahustumine seisnes tsementkivi mineraalide hüdrolüüsiproduktide väljapesemises betoonist kas ümbritsevasse keskkonda või siis betooni pooridesse, kus need olid kasvanud monokristallideks. Peale karboniseerumise (reageerimise atmosfääris oleva CO₂-ga) leiti, et ka SO₂ on reageerinud nii betooni kui tellistega.

Tallinna suurpaneelilamute välisseinte paneelidele oli iseloomulik suur karboniseerumise sügavus ja ulatus. Paneelide täielik karboniseerumine (betoonis puudus Ca(OH)₂ faas) koos suhteliselt suure poorsusega põhjustavad paneelides betooni korrosiooni jätkumist.

Vanade betoonide proovid olid võetud sildadest: Kasari jõe sild (1907.a.), Turu (1934.a.) ja Tammisaari (1936.a.) linna sildadest. Kasari jõe silla betoonile on iseloomulik suur jämeda (kruusa) ja väikene peenikese täiteaine (liiva) sisaldus. Seetõttu on suurte kruusakivide vahel peaaegu puhas tihe tsementkivi, milline sisaldas veel tsemendi klinkri mineraale 2CaO×SiO₂ ja 3CaO×SiO₂. Turu silla betoonile oli iseloomulik suur poorsus, sulfaadi sisaldus ning Ca(OH)₂ väljakristallumine poorides. Sulfaat, mille sisaldus oli ebatavaliselt kõrge, oli põhjustanud ka ettringiidi moodustumise. Tammisaari silla betoon oli tihe ja hästi kristallunud ning ei sisaldanud CaCO₃ 30,40 cm sügavuses.

Silikatsiidi proov 1964.a. ehitatud maja välisseina plokist oli tugevasti karboniseerunud - üldisest CaO-st oli 53% kaltsiumkarbonaadina, efektiivne tihedus oli vähenenud 1,35 g×cm⁻³-ni, poorsus aga suurenenud 52%-ni.

Kuna betoonide ja krovhide korrodeerumise aste nii atmosfääris kui vees olevatel objektidel on väga erinev, siis ei ole võimalik määrata korrosiooni seaduspärasusi. Seetõttu tuleb vajaduse korral igal konkreetsel juhul viia läbi objekti uuring suuremas või väikemas mahus korrosiooni kahjustuste iseloomu ja nende ulatuse määramiseks.

CORROSION OF SILICATE BUILDING MATERIALS IN ENVIRONMENT

M. Põldme, M. Varandi, J. Põldme
Tallinn Technical University

Corrosion damages of building materials, used widely in Estonia: concrete, bricks, silicate and plasters, were investigated by chemical and physical methods. Samples studied were taken from concrete panels of Tallinn panel houses, old buildings and constructions, which had signs of corrosion damages.

I type corrosion - washing out components of material, and II type corrosion - reaction with surrounding substances, in concretes and plasters, II type - in silicate and bricks were taken place. Hydrolyse products of hardened cement paste to the surface or into surrounding water of construction and into pores inside concrete were migrating by means of moving water medium. It was found that in addition to carbonation (reaction with atmosphere CO_2) concrete and bricks reacted with SO_2 .

Deep or complete carbonation of outer panels of panel houses was typical. Complete carbonation (missing of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ phase in concrete) can cause together with relatively high porosity corrosion of steel bars and steel construction elements in panels.

Samples of old concrete from bridges of river Kasari (1907), Turku (1934), and Tammisaari (1936) towns were studied. High content of coarse and low content of fine aggregates was typical for Kasari concrete. Therefore, between the large particles of aggregates (limestone) practically pure hardened cement paste is located, in which cement clinker minerals $2\text{CaO}\times\text{SiO}_2$ and $3\text{CaO}\times\text{SiO}_2$ were found. Relatively high porosity, sulfate content and crystallization of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in pores inside concrete was typical for Turku bridge. Abnormal high content of SO_4^{2-} caused formation of ettringite. Concrete of Tammisaari bridge was dense, well crystallized and there was no CaCO_3 in the depth of 30,40 cm.

Silicalcite from outside wall of block house built in 1964 was deeply carbonated: from total CaO 53% was in the form of CaCO_3 , effective density was decreased to $1,35 \text{ g}\times\text{cm}^{-3}$, porosity increased to 52%.

As concretes and plasters of various objects in atmosphere and water were damaged rather differently, the determination of exact action of corrosion is not possible. Therefore, in each particular case the corrosion damages must be studied individually.

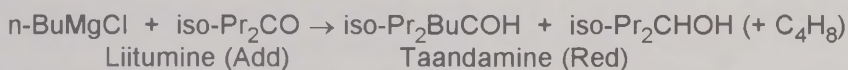
VÄHESOLVATEERITUD BUTÜÜLMAGNEESIUMKLORIIDI REAKTSIOON KETOONIDEGA TOLUEENIS

V. Pällin, A. Tuulmets

Orgaanilise keemia instituut, Tartu Ülikool

Eetri kui solvendi asendamine süsivesiniksolventidega Grignardi reaktsioonides pakub suurt praktilist huvi, kuna süsivesinikud on odavamad, vähem lenduvad ja ohutumad töötlemisel. Alküül- ja arüülmagneesiumhalogeniidid on süsivesiniksolvendis (alkaanid, aromaatsed süsivesinikud) hõlpsasti sünteesitavad dietüüleetri väikeste lisandite juuresolekul. Sellised vähesolvateeritud Grignardi reaktiivid on perspektiivsed tööstuslikuks kasutamiseks, kuid nende reaktsioonivõimet on seni vähe uuritud.

Käesolevas töös vaadeldi butüülmagneesiumkloriidi reaktsiooni diisopropüülketooni ja tolueeni keskkonnas dietüüleetri ja $MgCl_2$ erinevate hulkade juuresolekul.



Butüülmagneesiumkloriid sünteesiti tolueeni keskkonnas joodiga aktiveeritud magneesiumist ja butüülkloriidist ilma eetri lisandita. Primaarsete alküülhalogeniidide korral on see võimalik, ning sellisel viisil on mugav uurida eetri lisandite mõju alates null-kogusest ja väga väikestest lisanditest kuni konventsionaalsete Grignardi reaktiivideni välja. Eetri kogust varieeriti lisades selle arvutatud kogused solvateerimata butüülmagneesiumkloriidi suspensioonile. Magneesiumkloriidi suhtelist hulka varieeriti lisades magneesiumorgaanilise ühendi valmistamise käigus reaktsioonisegusse ettearvutatud koguse dikloroetaani.

Sellisel viisil valmistatud reagentidele lisati ketooni molaarsuhtes 1:2-le, pärast reaktsiooni lõppu segu lagundati ja määrati liitumis- ja taandamisreaktsiooni saagised gaasikromatograafiliselt. Enolisatsiooni ja teiste kõrvalreaktsioonide osakaal oli harilikult alla mõne protsendi, seepärast võib eetri lisandi efekti käsitleda taandamis- ja liitumisprodukti suhte (Red/Add) kaudu.

Suhte Red/Add sõltuvus dietüüleetri molaarsest lisandist uuritud süsteemis ei ole lineaarne. Väga väikeste eetri lisandite korral (0,1-0,2 mooli $BuMgCl$ mooli kohta) esineb Red/Add suhtes maksimum taandamisreaktsiooni eelistusega. Liitumisreaktsiooni osakaal suureneb ühelt poolt eetrivaba süsteemi poole liikudes ja samuti ka eetri suhtelise hulga suurendamisel. Eeter/Grignard molaarsuhte 0,5 juures ($2 BuMgCl \cdot Et_2O$) on liitumisprodukti saagis maksimaalne (71 %, puhtas eetris 68 %). $MgCl_2$ suhtelise hulga tõstmine reaktsioonisegus vähendab liitumisprodukti saagist.

Preparatiivse sünteesi jaoks järeldub, et töötades vähesolvateeritud Grignard'i reaktiiviga tolueeni keskkonnas peab eetri kogus olema hästi kontrollitav, et omada maksimaalselt liitumisprodukti saagist.

Töö jätkub teiste orgaaniliste aluste (eetrid, amiinid) toime uurimisega.

Autorid tänavad Eesti Teaduse Sihtasutust rahalise toetuse eest.

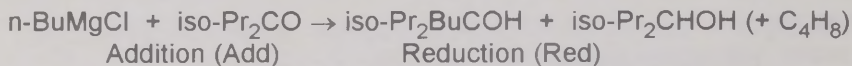
REACTION OF PARTIALLY SOLVATED BUTYLMAGNESIUM CHLORIDE WITH KETONES IN TOLUENE

V. Pällin, A. Tuulmets

Institute of Organic Chemistry, University of Tartu

Replacement of ethers for hydrocarbons in Grignard reaction is of practical importance because these solvents are less hazardous. Alkyl- and arylmagnesium halides can be easily synthesized in hydrocarbon media (alkanes, arenes) in the presence of small additions of diethyl ether. Partially solvated Grignard reagents obtained in this way have perspective for industrial use, however, their reactivity is still little known.

In this work the reaction of butylmagnesium chloride with diisopropylketone in toluene solution in the presence of different amounts of diethyl ether and magnesium chloride was investigated.



Butylmagnesium chloride was synthesized in toluene using activated with iodine magnesium and butyl chloride without addition diethyl ether. Such preparation is possible for primary alkylmagnesium halides. Different amounts of diethyl ether were added to the dispersion of the unsolvated Grignard reagent. This procedure enables a convenient variation of the amount of ether from zero-addition through small additions up to the conventional Grignard reagent in diethyl ether. Relative content of magnesium chloride in the reaction mixture was varied by addition of calculated amounts of dichloroethane during the preparation of Gignard reagents.

Ketone in a molar ratio 1:2 was added to the reagents prepared as described above. After the completion of the reaction the mixture was decomposed and the yields of addition and reduction products were determined by g.l.c. Total yield of products of enolization and other side-reactions was usually less than few percent, therefore the influence of diethyl ether additions can be expressed using the ratio of reduction to addition (Red/Add).

The ratio Red/Add does not linearly depend on the molar content of diethyl ether in the system. In the region of very small additions of ether (0.1-0.2 moles per mole of BuMgCl) the dependence has a maximum with the preference of reduction reaction. Both the diminishing and the inrcreasing of ether content relative to this point favours addition reaction. Yield of addition reaction has a maximum (71%) at molar ration ether/Grignard equal to 0.5 (2BuMgCl·Et₂). In pure ether the yield is 68 %. An increase in relative content of MgCl₂ suppresses addition reaction.

It can be inferred that using partially solvated Grignard reagents in toluene acceptable yields of addition products can only be obtained when the ether content is controlled.

An investigation of the influence of other organic bases (ethers, amines) is in progress.

Authors thank the Estonian Science Foundation for financial support.

ALKÜÜLRESORTSIINSETE EPOKSÜVAIKUDE SÜNTEESI HEITVETE MOODUSTUMISE DÜNAAMIKA, KEEMILINE KOOSTIS JA UTILISEERIMISE VÕIMALUSED

E. Raidma

Põlevkivi Instituut (Kohtla-Järve)

Alküülresortsiiinsete epoksüvaikude saamisel rakendatakse RAS "Kiviter" Põlevkivikeemia Tehases heterofaasilist sünteesi meetodit vee keskkonnas. Põhiline osa vett viiakse protsessi leelise vesilahusega (~20 %) ja vaigu pesemiseks kasutatud demineraliseeritud veega (~80 %). Vett (~1,5 %) tekib ka reaktsiooni tulemusena kloorhüdriinide dehüdrokloreerimisel.

Heitveed kujutavad endast keerukaid süsteeme, mille koostises on lähteaineid, reaktsiooni lõpp- ja kõrvalprodukte ning palju naatriumkloriidi. Nende kogus, peale viimase, on kasutatud tehnoloogia tasemest ja protsessi etappide läbiviimise täpsusest ning lähteainete puhtusastmest ja põhiaine sisaldusest.

Ühe tonni AREM-2 tüüpi epoksüvaikude tootmisel tekib keskmiselt 5,4 tonni heitvett, millest 55-60 % moodustab tugevalt saastatud soolalahus naatriumkloriidi ja orgaaniliste lisandite sisaldusega vastavalt 18 % ja 7 %. Vaigu toluenilahuse pesemisel (5-6 korda) saadakse pesuvesi, mille keskmine lisandite sisaldus normaalolukorras on alla 0,8 %. Veed sisaldavad ka lahustumatuid lisandeid, mis eraldatakse täiendavate tehnoloogiliste võtetega.

Ühes tehnoloogilises tsüklis kestvusega 15-18 tundi (vaigu saagis 2,5-3 t) tekib heitvett 15-17 tonni. Soolalahus ja pesuvesi kogutakse erinevatesse mahutitesse.

Pesuveed ($d \sim 1,0 \text{ Mg/m}^3$; $\text{KHT} = 800-1200 \text{ mgO}_2/\text{l}$) suunatakse peale segamist teiste vetega bioloogilisse puhastusse.

Soolalahus ($d = 1,16 \text{ Mg/m}^3$; $\text{KHT} = 120-140 \text{ gO}_2/\text{l}$) tuleb täielikult utiliseerida, milleks pakutakse kolm skeemi:

- põletamine põlevkivi generaatorigaasiga ($t = 650-750 \text{ }^\circ\text{C}$) ja kristalse NaCl kogumine;
- lahuse kontsentreerimine aurustusaparaadis ja saadud kontsentraadi kasutamine maakide floteerimiseks ning lisandina betoonisegudele;
- lahuse suunamine põlevkivi utteagregaadi tuhatsooni ($t = 500-600 \text{ }^\circ\text{C}$).

Epoksüvaikude sünteetil moodustuvate heitvete puhastamine koos täiustatud tootmistehnoloogia rakendamisega võimaldavad vaikude saamist ja põlevkivi alküülresortsiiinide kasutamist kaasaegsel tasemel ning aitavad kaasa keskkonnakahjustuste vähendamisele.

FORMATION DYNAMICS, CHEMICAL COMPOSITION AND UTILIZATION POSSIBILITIES OF WASTE WATERS FROM THE SYNTHESIS OF ALKYLRESORCINOL EPOXY RESINS

E. Raidma

Oil Shale Research Institute (Kohtla-Järve)

For the manufacture of alkylresorcinol epoxy resins at RAS "Kiviter" the method of heterophasic synthesis in aqueous medium is used. Water is introduced into the process with alkali solution (~20 %) and as demineralized water (~80 %) used for resin washing. Water (~1.5 %) is also formed as a result of chemical reaction of dehydrochlorination.

The waste waters from the synthesis of epoxy resins are a complicated system which contain initial components and products of the synthesis - epoxy resins and by-products, and high concentrations of sodium chloride. The organic content in the waste waters depends on the level of technology used, accuracy of carrying out the process steps as well as purity and concentration of the initial raw materials.

As an average, per one ton of AREM-2 type epoxy resin 5.4 tons of waste waters are produced. 60 % of the latter is represented by a relatively concentrated salt solution containing 18 % of sodium chloride and 7 % of organic compounds. The remaining 40 % is the so called normal wash water which is formed in the washing process (5-6 times) of epoxy resin toluene solution and contains less than 0.8 % of dissolved compounds. The insoluble impurities are removed from waste water by means of additional treatment.

In one production cycle (15-18 hours) 2.5 to 3 tons of epoxy resin and 15 to 17 tons of waste waters is formed. The salt solution and wash water are collected separately.

The wash waters ($d \sim 1.0 \text{ Mg/m}^3$; $\text{COD} = 800\text{-}1200 \text{ mgO}_2/\text{l}$) after blending to other waste waters are passed to biological treatment facility.

The salt solution ($d = 1.16 \text{ Mg/m}^3$; $\text{COD} = 120\text{-}140 \text{ g O}_2/\text{l}$) require complete utilization. We offer three technological routes of utilization:

- burning with oil shale retorting gas and recovery of crystalline sodium chloride;
- concentration of salt solution in evaporator and utilizing the obtained solution for flotation of mined ores and as additive for concrete compositions;
- burning of salt solutions in the ash zone of oil shale processing retorts.

The purification of the waste waters combined with improved technology permit the manufacture of epoxy resins and use of oil shale alkylresorcinol concentrates at a modern level and improve the environmental performance of commercial resin production.

GALVAANIKATSEHHI HEITVEE PUHASTAMINE HÜDROTSÜKLON-TÜÜPI ELEKTROLÜÜSERIGA

G. Rajalo, T. Petrovskaja, M. Glusko
Keemia Instituut

Galvaanikatsehhide heitveed sisaldavad väga mürgiseid vase, tsingi jt. metallide kompleksüaniidide ning naatriumtsüaniidi. Taoliste heitvete puhastamisel on kaks eesmärki: tsüaniidide oksüdeerimine vähem mürgisteks ühenditeks ning lahuses oleva metalli eraldamine (utiliseerimine). Mõlemat eesmärki saab üheaegselt täita elektrokeemilisel meetodil.

Elektrolüüsiprotsessi kiirus sõltub elektriliste parameetrite kõrval elektroodi pinna ja vedelfaasi põhimassi vahelisest difusioonsest takistusest massiülekandele. Viimast saab vähendada kõrgelt turbulentsse voolamise loomisega elektrolüüseris. Taolist võimalust pakub hüdrotsüklon-tüüpi elektrolüüser, milles elektrolüüt ringleb suure kiirusega silindriliste elektroodide vahel. Katoodiks on hüdrotsükloni korpus, anoodiks sellesse kontsentriselt paigutatud grafiitanood, mille pealispind on varustatud spiraalse ribiga. Anoodi ümber paikneb katioonvahetusmembraan. Elektrolüüt läbib ringleva vooluna esmalt katoodiruumi ning seejärel anoodiruumi.

Elektrolüüdina kasutati galvaanikatsehhi heitvett, mis sisaldas põhikomponentidena vask- ja naatriumtsüaniide. Katsed teostati perioodsel režiimil, rakendades elektrolüüdi retsirkulatsiooni. Uuriti toksiliste ja teiste tsüaniidide oksüdatsiooni ning vase eraldumise kineetikat olenevalt voolutihedusest ja elektrolüüdi voolamise kiirusest.

Nii tsüaniidide oksüdatsioon kui ka vase eraldumine kulgevad suhteliselt kiirelt protsessi algul, kuid aeglustuvad järsult protsessi lõpul, madalatel kontsentratsioonidel.

Naatriumsulfaadi lisand aeglustab veidi tsüaniidide oksüdatsiooni ja vase eraldumist, samuti vähendab mõnevõrra voolusaagist (Faraday järgi), kuid samal ajal, tõstes lahuse elektrijuhtivust, vähendab oluliselt (2-3 korda) protsessi energiakulu (Wh).

THE PURIFICATION OF ELECTROPLATING WASTEWATER USING A HYDROCYCLONE ELECTROLYTIC CELL

G. Rajalo, T. Petrovskaja, M. Glusko
Institute of Chemistry

The wastewaters from electroplating processes contain very toxic complex cyanides of copper, zinc and other metals, as well sodium cyanide. The purification of this kind of wastes has to solve two main problems: the oxidation of cyanides to the less toxic compounds and the recycling of metals. Both of them can be fulfilled simultaneously by the use of electrochemical method.

The rate of an electrochemical process depends beside of electrical parameters on the diffusional mass transfer between the bulk of the liquid phase and the electrode surface. The diffusional resistance can be reduced by the use of highly turbulent conditions within the cell. Such a possibility offers a hydrocyclone cell with helical flow of electrolyte between the electrodes. The hydrocyclone wall serves as cathode. The graphite anode is situated at the center of the hydrocyclone. The anode, equipped with helical wings on the surface, is surrounded by a cation-exchange membrane. The electrolyte passes by helical flow one after another the cathodic and anodic compartments.

As electrolyte an electroplating rinsewater containing as main components the cyanides of copper and sodium was used. The experiments were performed at batch recycle mode of operation using a rotary pump.

The kinetics of oxidation of the toxic and other cyanides, as well of the copper deposition in dependence on current density and electrolyte flow rate was investigated. Both the oxidation of cyanides and the copper recovery run rapidly in the beginning of the process, but are steeply decelerated at the low concentrations of reagents.

An addition of sodium sulphate somewhat decreases the rates of oxidation and copper deposition as well the current efficiency (faradaic), simultaneously reducing significantly (2 to 3-fold) the energy consumption (Wh) of the process.

LENDUVATE ORGAANILISTE ÜHENDITE MÄÄRAMINE ÕHUST PROOVI KONTSENTREERIMISEGA SÕETORUSSE

M. Reinik

Tartu Tervisekaitsetalitus

Antud töös on välja töötatud meetodika tööstuses kasutatavates materjalides sageli esinevate orgaaniliste lahustite - atsetooni, etanooli, etüülatsetaadi, benseeni, tolueni, butanooli, butüülatsetaadi, p-ksüleeni, o-ksüleeni ja stüreeni - aurude sisalduse määramiseks õhus.

Proov koguti aktiivsütt sisaldavasse torusse õhku teatud kiirusega läbi toru aspireerides. Uurimuses kasutati nii kaubanduslikke kahe sorbendikihiga 100+50 mg aktiivsöe sisaldusega torusid kui ka omavalmistatud 200 mg söesisaldusega torusid. Söele kogutud ained desorbeeriti USA standardites soovitatava süsinikdisulfiidi asemel dimetüüformamiidiga. Desorptsiooni efektiivsused leiti faasilise tasakaalu meetodil erinevatele ning erinevat kogust desorptsioonisolventi kasutades. Kaubanduslikest torudest pärit söel ei täheldatud desorptsiooni efektiivsuse sõltuvust lahuse kontsentratsioonist uuritud kontsentratsioonide piirkonnas, desorptsioonisolventi ruumala kahekordistades saadi paremad desorptsiooni efektiivsused. Ise puhastatud ja aktiveeritud söe puhul esines osadel uuritavatel komponentidel desorptsiooni efektiivsuse sõltuvus lahuse kontsentratsioonist: aromaatsel ühenditel oli madalamate kontsentratsioonide juures desorptsiooniprotsent mõnevõrra madalam.

Lahuste analüüs viidi läbi leekionisatsioonidetektoriga kahe paralleelse kapillaarkolonniga gaaskromatograafil. Kõikide lahuses olevate ühendite täieliku lahutamise andis 25-meetrine kolonn XE-60. Kergete segu komponentide - atsetooni, etüülatsetaadi, etanooli, benseeni määramisel kasutati täpsuse tõstmise eesmärgil sisestandardina propüülatsetaati. Raskematel ühenditel sisestandardi kasutamine ei osutunud otstarbekaks. Solvent dimetüüformamiid väljub kolonnist peale uuritavaid ühendeid, seega ei sega analüüsi.

DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN AIR USING CHARCOAL ADSORPTION TUBES

M. Reinik

Tartu Public Health Service

In this work a method for determination of some organic solvent vapors, frequently used in industrial materials acetone, ethanol, ethyl acetate, benzene, toluene, butanol, buthyl acetate, p-xylene, o-xylene and styrene - in air has been worked out. Air samples were collected by means of aspirating polluted air with fixed velocity through a sampling tube. Two kinds of sampling tubes were tested: commercial tubes containing 100+50 mg charcoal in two layers and selfmade tubes with 200 mg charcoal content. The compounds trapped in tubes were desorbed with dimethylformamide. Desorption efficiencies for different lots of charcoal using different amounts of desorbing solvent were determined by phase equilibrium method. Commercial charcoal tubes didn't show a dependance between desorption efficiency and concentration of a solution in studied concentration range, using of twofold amount of desorption solvent resulted in significantly higher desorption efficiencies. Using charcoal purified and activated at our laboratory, the concentration dependance of desorption efficiency for some compounds was found: in the case of aromatic hydrocarbons the desorption efficiency was less at lower concentrations of solutions.

Analysis of the solutions was passed with a gas chromatograph equipped with flame ionization detectors and two parallel capillary columns. Resolution of all components was achieved using a 25 m XE-60 column. Dimethylformamide is eluted after studied compounds, so it doesn't interfere the analysis. For the determination of more volatile compounds in mixture - acetone, ethyl acetate, ethanol and benzene - propyl acetate was used as an internal standard for increasing the precision of analysis. For compounds eluted later in chromatograph the use of internal standard was found to be not essential.

POLÜPÜRROOLI ELEKTROKEEMILINE SÜNTEES VESILAHUSTES

J. Reut, K. Idla

Füüsikalise keemia õppetool, Tallinna Tehnikaülikool,

Elektrit juhtivaid polümeere (EJP) on viimastel aastakümnetel intensiivselt uuritud. Need on polümeersed materialid, mis on elektrit juhtivaks muudetud lisandioonide sisestamise ("doping") teel polümeeri ahelatesse. Nimetatud protsess muudab polümeerse materjali elektroonset tsoonistruktuuri ning sõltuvalt lisandiooni iseloomust tekib n- või p-tüüpi pooljuht elektrijuhtivusega tavaliselt kuni 200 Scm^{-1} . Sünteesitud on ka polümeere, mille elektrijuhtivus (10^5 Scm^{-1}) on võrreldav vasega. Materialiteaduse seisukohalt pakuvad EJP suurt huvi seetõttu, et neis on ühitatud metallidele iseloomulik elektrijuhtivus polümeeridele iseloomulike mehaaniliste omadustega. Antud projekti eesmärgiks on elektrit juhtiva polümeeri, polüpürroli (Ppy) kasutamise võimaluste uurimine terase kaitseks korrosiooni eest.

Uuriti polüpürrooli elektrokeemilise sünteesi tingimusi vesilahustes teraselektroodi pinnale. Töö eesmärgiks on sadestada metalli pinda ühtlaselt kattev ning homogeense struktuuriga elektrit juhtiva polümeeri kile.

Pürrooli (0,1 M) polümerisatsioon viidi läbi 0,1 M Na-dodetsüülsulfaadi vesilahuses toatemperatuuril. Sünteesipotentsiaal määrati tsüklilise voltammeetria (CV) meetodil. Seejärel sünteesiti erineva paksusega (50 nm - 200 nm) Ppy katted terasele konstantsel potentsiaalil 1,3 V või 1,1 V vs.SCE. Ppy katete pinnastruktuuri uuriti skanneeriva elektronmikroskoobiga (SEM) ning polümeerse kile juhtivus (120 Scm^{-1}) mõõdeti nelja sondi meetodil. Selleks, et uurida polümeeri elektronstruktuuri muutusi sünteesi käigus, registreeriti *in-situ* UV-VIS spektrid. Polümeeri struktuuri iseloomustamiseks teostati IP spektroskoopiline analüüs.

A STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POLYPYRROLE FROM AQUEOUS SOLUTION ON STAINLESS STEEL ELECTRODE

J. Reut, K. Idla

Chair of Physical Chemistry, Tallinn Technical University,

Polypyrrole (Ppy) is an electrically conductive polymer, characterized not only by its high conductivity but also by its good stability in air. Therefore, Ppy films have a large number of potential technological applications. One of them is anti-corrosion coatings.

The present study concentrates on the optimization of the electrochemical synthesis conditions of Ppy films from aqueous solutions with the aim to obtain smooth and well-adhering coatings on stainless steel. The electropolymerization was carried out from an aqueous solution containing 0,1 M pyrrole and 0,1 M sodium dodecylsulfate with and without phosphate buffer solution (pH = 4) at the room temperature. Cyclic voltammetry was employed at first in order to determine the potential for polymerization of Ppy.

Later, Ppy films were synthesized potentiostatically at 1,3V and 1,1V vs. SCE. The thickness of the deposited films was in the range of 50-200 nm. The morphology of the films was examined by scanning electron microscope (SEM). The conductivity, measured by four-probe method, was about 120 Scm^{-1} . In-situ UV-VIS spectroelectrochemical study was performed to investigate the evolution of electronic structure of Ppy film during the growth process. The structure of the polymer film was characterized with IR-spectrometry.

[³H]KOLETSÜSTOKINIINI SIDUMISE ISELOOMUSTAMINE ROTI AJUKOORE MEMBRAANIDELE

A. Rinke

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Meditsiinilise ja füsioloogilise keemia instituut, Uppsala Ülikool

Sulfateeritud [³H]koletsüstokiniini oktapeptiidi ([³H]CCK-8S), mis on koletsüstokiniini retseptorite agonist, seostumine roti ajumembraanidele oli kiire, peptiid-spetsiifiline ja küllastatav, omades pH optimumi 6.5-7.5. Kaltsiumi või magneesiumi ionide juuresolek suurendas oluliselt [³H]CCK-8S spetsiifilist sidumist nendele membraanidele, kusjuures aga Na⁺ ja K⁺ ilmutasid inhibeerivat mõju. [³H]CCK-8S sidumisomaduste säilimine nendes membraanides sõltus otseselt inkubatsioonitemperatuurist ning retseptori inaktivatsioon oli iseloomustatav poolestusaegadega 15 ööpäeva 4 °C, 11 tundi 22 °C ja 51 min. 37 °C juures, mis andis selle protsessi näivaks aktivatsioonienergiaks 130 kJ/mol. [³H]CCK-8S spetsiifiline sidumine oli kirjeldatav isotermiga, mida iseloomustavad dissotsiatsioonikonstant $K_d=0.63 \pm 0.12$ nM ja sidumiskohtade arv 36 ± 4 fmoles/mg valk. Mittehüdrofüüsiv GTP analoog guanosiin-5'-O-(3-tiofosfaat) (GTP γ S) vähendas [³H]CCK-8S sidumise afiinsust ainult kuni 1.6 korda ja ei mõjutanud sidumiskohtade arvu. Membraanide töötlus digitoniiniga (0.03-0.1%) vähendas [³H]CCK-8S sidumise afiinsust kuni 2 korda, kuid digitoniin koos GTP γ S-ga viis kogu spetsiifilise sidumise kadumisele. Teised uurimuses kasutatud detergendid (Na-kolaat, Na-deoksükolaat, CHAPS, SM-1200, seeriad Triton X ja Tween) mõjutasid vähe [³H]CCK-8S sidumise sõltuvust GTP γ S-st või viisid kiirele retseptori inaktivatsioonile. Fluorestsentspolarisatsioonspektroskoopilised uuringud kasutades difenüülheksatrieeni sondina näitasid, et digitoniin oli ainus uuritud detergent, mis suurendab oluliselt membraanide voolavust, ilma et moodustuksid mitsellid, ning seda juba detergendi väga madalal kontsentratsioonil. Saadud tulemused näitavad membraanide voolavuse olulist osa [³H]CCK-8S GTP-sõltuval seostumisele roti aju membraanidele ning andmete üldistamine viitab, et koletsüstokiniini retseptori puhul on G valkude osa agonisti sidumise regulatsioonimehhanismis erinev kui teistel varem uuritud G valkudega seotud retseptoritel.

CHARACTERIZATION OF THE [³H]CHOLECYSTOKININ-8S BINDING TO RAT CORTICAL MEMBRANES

A. Rincken

Institute of Chemical Physics, Tartu University

Institute of Medical and Physiological Chemistry, Uppsala University

The binding of [³H]cholecystokinin octapeptide (sulphated) ([³H]CCK-8S), a agonist of the cholecystokinin receptors, to rat cortical membranes was fast, specific and saturable with a pH optimum at 6.5-7.5. The divalent cations Mg²⁺ and Ca²⁺ clearly enhanced [³H]CCK-8S binding, whereas monovalent cations Na⁺ and K⁺ were inhibitors. Inactivation of the ligand binding ability of these membranes was dependent on the incubation temperature and corresponding $\tau_{1/2}$ were 15 days at 4 °C, 11 h at 22 °C, and 51 min at 37 °C, which revealed the apparent activation energy of this process 130 kJ/mol. Schatchard analysis of the saturation curves of [³H]CCK-8S binding was best described by an one site binding model with a $K_d = 0.63 \pm 0.12$ nM and a maximum binding of 36 ± 4 fmol/mg protein. The stable GTP analogue guanosin-5'-O-(3-thiotriphosphate) (GTP γ S) decreased the affinity of [³H]CCK-8S binding only up to 1.6 fold with little influence on the maximal binding. Treatment of membranes with digitonin (0.03-0.1%) decreased [³H]CCK-8S binding affinity 2 fold, but together with GTP γ S more than 10 fold. Other detergents studied (sodium cholate, sodium deoxycholate, CHAPS, sucrose monoaurate, series Triton X and Tween) had little influence on GTP γ S dependent [³H]CCK-8S binding or inactivated the receptor. Studies of fluorescent polarization of diphenylhexatriene (DPH) indicated that the digitonin was also the only detergent, which at low concentrations without formation of micelles considerably increased the fluidity of membranes. The present results indicate a certain influence of the fluidity of membranes on the G protein regulated binding of [³H]CCK-8S to rat cortical membranes and it can be proposed that the mechanism of the regulation of agonist binding to the rat brain cholecystokinin receptors by G proteins differs from these proposed for several other G protein-coupled receptors.

HAPNIKUANDURIL PÕHINEVA BIOSENSORI MODELLEERIMINE KOOS SAADUD MUDELI KASUTAMISEGA GLÜKOOSI KONTSENTRATSIOONI MÄÄRAMISEKS

T. Rinke

Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Uuriti hapnikuanduril põhineva biosensori teoreetilist modelleerimist ning saadud mudeli alusel töötati välja meetodika süsteemi statsionaarse oleku kirjeldamiseks protsessi algusosa dünaamika järgi. Hapnikuanduril põhineva biosensori puhul osaleb määratav molekul ensüümi poolt katalüüsivas reaktsioonis, mille produkt või kosubstraat on hapnik ja seetõttu elektrokeemiliselt detekteeritav. Reaktsiooni tulemusena väheneb hapniku kontsentratsioon sensori pinnal sõltuvalt substraadi kontsentratsioonist uuritavas lahuses. Mudelis võetakse arvesse nii reaktsioonis osalevate komponentide difusioonist kui ka ensüümreaktsioonist tulenevaid kontsentratsioonimuutusi. Lõpptulemusena saadi hapniku suhtelise kontsentratsiooni muutumise kohta ajas lihtsustatud valem:

$$[\text{O}_2]_{\text{suhteline}} = A \exp(-B t) + C,$$

kus A, B ja C on substraadi kontsentratsioonist sõltuvad muutujad. Antud eksponentsiaalse sõltuvuse võrrand kirjeldas hästi glükoositundliku biosensori eksperimentaalseid väljundparameetreid. Saadud tulemused võimaldasid välja töötada uudse meetodika glükoosi kontsentratsiooni määramiseks lahuses lähtudes ensüümreaktsiooni algparameetritest.

A MODEL OF OXIMETER-BASED ENZYME ELECTRODE AND ITS USAGE FOR THE DETERMINATION OF GLUCOSE CONCENTRATION

T. Rinken

Institute of Physical Chemistry, University of Tartu

A theoretical model of the oximeter-based biosensor was studied and a method for the determination of glucose concentration by the transient response of the biosensor was proposed. The oximeter-based biosensors have an additional enzyme-containing layer, attached on the surface of oxygen electrode, which causes the oxidation of the substrate in the solution and decreases the concentration of oxygen on the surface of electrode. The changes in the concentration of the substrates caused both, by diffusion and by enzyme reaction were taken into account in the model. As a result, a simplified equation, which describes the changes of relative concentration of oxygen in time was proposed:

$$[\text{O}_2]_{\text{rel.}} = A \exp(-B t) + C,$$

where A, B and C are parameters depending on the substrate concentration. The presented model gave a perfect fit for the experimental data of the glucose-oxidase-based biosensors and allowed to propose a new method for the determination of the glucose concentration by pre-steady-state parameters of the enzyme reaction.

AJU ADENÜLAADI TSÜKLAASI AKTIIVSUSE SÕLTUVUS Cs⁺ ja Rb⁺ KONTSESTRATSIOONIST

K. Rosenthal, J. Lember, E. Karelson*

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

** Biokeemia instituut, Tartu Ülikool*

Käesoleva uurimise eesmärgiks oli selgitada Cs⁺ ja Rb⁺ efekte adenülaadi tsüklaasi aktiivsusele roti aju kortikaalsetes membraanpreparaatides. CsCl ja RbCl kontsentratsiooni tõstmine inkubatsiooni segus intervallis 0.001 M - 0.1 M kutsus esile adenülaadi tsüklaasi basaalaktiivsuse (initsiaalväärtus keskmiselt 40 pmol cAMP/mg valku/min) doosist-sõltuva tõusu. Tehti kindlaks, et CsCl aktiveerib ensüümi maksimaalselt 96 % võrra ja RbCl 83% võrra. Lisaks sellele, adenülaadi tsüklaasi spetsiifilise aktivaatori forskoliini (toimib läbi katalüütilise subühiku) juuresolekul kontsentratsioonis 0.0003 M (EC₅₀) osutas 0.001 - 0.1 M RbCl ensüümile aditiivset (maksimaalselt kuni +64%) aktiveerivat efekti. Kui aga aju adenülaadi tsüklaasi eelnevalt aktiveeriti forskoliiniga maksimaalkontsentratsioonis (0.01 M, EC_{max}), siis 0.001 - 0.1 M RbCl täiendavat aktiveerivat efekti ensüümile ei avaldanud. Ülaltoodust tulenevalt ei saa Rb⁺ (ja Cs⁺) poolt adenülaadi tsüklaasile avaldatava aktiveeriva toime domeenne mehhanism oluliselt erineda forskoliini vastavast mehhanismist.

Selline oletus kinnitus ka teises katseseerias, kus uuriti 0.001 - 0.1 M RbCl aktiveerivat efekti adenülaadi tsüklaasile nii 0.01 M GTP juuresolekul kui ka puudumisel inkubatsioonisegus. Katsetest selgus, et Rb⁺ aktiveeriv efekt basaal- ja forskoliin-stimuleeritud adenülaadi tsüklaasile ei sõltu märkimisväärselt GTP juuresolekust, st. ensüümi aktivatsioon Rb⁺-ga (ja Cs⁺-ga) ei näi olevat seotud nende ionide toimega regulatoorse G_s-valgu tasandil.

Tulemused lubavad oletada, et nii Rb⁺ kui Cs⁺ interakteeruvad otseselt aju membraanse adenülaaditsüklaasi katalüütilise subühikuga. Selline unikaalne efekt võiks oluliselt kaasa aidata adenülaadi tsüklaasi katalüütilise mehhanismi edasistele uuringutele.

DEPENDENCE OF BRAIN ADENYLATE CYCLASE ACTIVITY ON CONCENTRATION OF Cs⁺ AND Rb⁺

K. Rosenthal, J. Lember, E. Karelson*

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

**Institute of Biochemistry, Tartu University*

Differently from other alkaly metal ions Cs⁺ and Rb⁺ activate adenylate cyclase in rat brain cortical membranes. Increasing the concentration of CsCl as well as RbCl in the assay media from 0.001 M to 0.1 M produced a dose-dependent stimulation of basal adenylate cyclase activity, initial value of which was at an average 40 pmol of cAMP/min/mg of protein. It was established, that CsCl activates the enzyme up to 96 % and RbCl up to 83%. In addition, the activation of adenylate cyclase by 0.001 - 0.1 M RbCl was additive (up to +64 %) to the activatory effect of 0.0003 M (=EC₅₀) forskolin, the specific activator of the enzyme which has been reported to act through the catalytic subunit. However, when the brain adenylate cyclase was activated with 0.01 M (=EC_{max}) forskolin there wasn't virtually response to 0.001 - 0.1 M RbCl. Thus, the putative domainic mechanism involved in the activation of brain adenylate cyclase by Rb⁺ (and Cs⁺) can't be considerably different from that of forskolin.

Also, this assumption is supported by the another series of experiments where the activatory effect of 0.001 - 0.1 M RbCl on the adenylate cyclase was investigated in the presence as well as in the absence of 0.01 M GTP in the incubation media. These experiments revealed, that the activatory effect of Rb⁺ on basal and forskolin-stimulated adenylate cyclase does Cs⁺) does not appear to be related to actions on regulatory G_s-proteins level. The results suggest that both Rb⁺ and Cs⁺ interact directly with the catalytic subunit of the membranous adenylate cyclase in brain. This unique effect provides a powerful tool for the further investigations of adenylate cyclase catalytic mechanism.

EELOSONEERIMISE MÕJU LOODUSLIKE ORGAANILISTE AINETE BIOLAGUNEMISELE

A. Rozkov¹, A. Strömberg², K. Karlsson², S. Preis¹

¹ Tallinna Tehnikaülikool

² Gävle Vatten och Avlopp, 41 Sättravägen, Gävle S-80641, Sweden

Totra valla (Gävle, Rootsi) ca 2500 elanikku tarbivad päevas 700 kuni 1000 m³ vett. Selle piirkonna põhjavee varud on küllaltki piiratud, seetõttu osa tarbitavast veest, 450 kuni 650 m³ päevas, tagatakse pinnaveega eutrofeerunud Hamrånge järvest. Looduslike orgaaniliste ainete (LOA) sisaldus pinnavees on suur - keemiline hapnikutarvidus (KHT) on 10 kuni 13 mg O/l, üldine orgaaniline süsinik (ÜOS) on 6 kuni 8 mg/l ja värvus 60 kuni 200 kraadi platinakoobaltskaala järgi. Selleks, et vähendada LOA sisaldust, pumbatakse vett kaevust, mis paikneb 10 m kaugusel järvest. See kaev toimib filtratsiooni esimese astmena, mille tulemusel värvus väheneb kuni 40 - 100 kraadini ja KHT kuni 5-11 mg O/l-ni. Esmaselt filtreeritud pinnavett töödeldakse barbotaazkolonnis osooniga (doos 4-7 mg/l). Järgnevalt suunatakse vesi 3 m sügavusele liivafiltrile, kus toimub LOA jäägi bioloogiline oksüdatsioon. Pärast bioloogilist töötlemist infiltreerub vesi veehorisonti, kus seguneb põhjaveega. Ühest puurkaevust saadava vee kvaliteet on teadmata põhjustel halvem kui teistest kaevudest saadava vee kvaliteet ning seetõttu töödeldakse seda bioloogiliselt teises liivafiltris. Lõpuks kloreeritakse vett (kloori doos 4-6 mg/l). Sellise töötamise läbinud joogivee kvaliteet aga ei vasta Rootsis kehtestatud KHT normidele.

Käesolevas töös uuriti vee halva kvaliteedi põhjust. Ühe hüpoteesi järgi võis põhjuseks olla LOA biooksideerimise madal efektiivsus liivafiltrites. Kirjandusandmetel võib jääkosoon pärssida mikroorganismide tegevust isegi kontsentratsiooni 1 µg O₃/l juures, mis on palju madalam, kui antud veepuhastusjaamas kasutatava mõõtmismetoodika tundlikkus - 10 µg O₃/l.

Seetõttu võib biooksideerimisele minev vesi olla antud mikroorganismide jaoks toksiline. Hüpoteesi kontrolliks viidi läbi mõlemas filtris kasutatava liiva mikrobioloogiline analüüs, mille tulemused näitasid selgelt, et toksilist mõju osoneeritud vesi liivafiltris olevatele mikroorganismidele ei avalda. Samuti ilmnes, et bakterite kontsentratsioon osoneeritud vee filtris on kaheksa korda suurem kui toorvee filtris. See viitab asjaolule, et pärast osoneerimist, olles osaliselt destrueeritud, on looduslikud orgaanilised ained kergemini bioloogiliselt oksüdeeritavad kui lähtevees sisalduvad ühendid. Sellega on antud hüpotees ümber lükatud.

Vee ebarahuldava kvaliteedi tegelik põhjus selgus liivafiltrist erinevatel kaugustel võetud veeproovide kvaliteedi võrdlemisel. 5 m kaugusele liivafiltrist puuriti uus kaev; sellest kaevust võetud vesi oli parema kvaliteediga (värvus, KHT, ÜOS), kui teisest kaevust võetud vesi enne kloreerimist. See näitas, et vesi oli saastatud veehorisondis pärast liivafiltrit. Järelikult tuleb joogivee kvaliteedi tõstmiseks puurida kaevud liivafiltrile lähemale, et vältida puhastatud vee saastumist.

THE IMPACT OF PRE-TREATMENT WITH OZONE ON BIODEGRADATION OF NATURAL ORGANIC MATTER - CASE STUDY

A. Rozkov¹, A. Strömberg², K. Karlsson², S. Preis¹

¹Tallinn Technical University

²Gävle Vatten och Avlopp, 41 Sättravägen, Gävle S-80641, Sweden

The community of Totra of about 2500 inhabitants nearby Gävle, Sweden, consumes tap water in amount from 700 to 1000 m³/day. The amount of groundwater in the area is rather restricted and the part of water supply, from 450 to 650 m³/day, is provided with surface water from eutrophic lowland reservoir - Hamrånge Lake. The surface water contains high concentrations of natural organic matter (NOM): chemical oxygen demand(COD) ranges between 10 to 13 mg O/L, total organic carbon (TOC) from 6 to 8 mg/L and colour from 60 to 200 degrees of platinum-cobalt scale. To remove the excess NOM, water is pumped out from the well in about 10 m distance from the reservoir to provide the primary filtration step. The colour of such water is decreased as a result of filtration to 40 to 100 degrees and COD to 5 to 11 mg O/L.

The search for the reason of insufficient quality of water was carried out. One of hypotheses to be taken into consideration was low efficiency of NOM biodegradation processes in the infiltration grounds. Information in literature shows that residual ozone may inhibit the activity of micro-organisms even in concentration of 1 µg/L, which is far below the limit of detection, available at the water treatment plant described here - 10 µg/L. The test for the water toxicity was then carried out. The microbiological analysis of sand from both filters - for ozonated surface water and for untreated ground water - was also undertaken. The results clearly indicate that there is no toxic effect of ozonated water on micro-organisms from infiltration grounds. Moreover, the microbiological analysis of filters showed as much as almost 8 times higher bacteria concentration in sand filter for ozonated water than in raw ground water filter. It indicates that after ozonation NOM becomes more biodegradable being partially destructed. At the same time, biological oxidation of NOM in untreated groundwater is less effective. The reason of water quality deterioration was found thanks to its comparison in different sampling points. Additional well was bored in 5 m distance from the infiltration ground. The analysis showed that water from this well was of better quality (colour, COD, TOC et al.) than groundwater prior to chlorination. Obviously, water is contaminated somewhere in aquatic horizon. Thus, the quality of water supply at Totra may be improved by the replacement of the water elevating wells closer to the infiltration ground.

ARSEENI INVERSIOONKRONOPOTENSIOMEETRILINE MÄÄRAMINE KULDMIKROELEKTROODI KASUTAMISEGA

J. Ruut
Tartu Ülikool

On uuritud arseeni inversioonkronopotentsiomeetrist määramist, kasutades selleks otstarbeks kuldmikroelektroode.

Mikroelektroodi valmistamiseks kasutati 0,25-mm läbimõõduga kuldkiuudu, mis juhtiva liimi abil oli ühendatud 0,2 mm läbimõõduga vasktraadiga, mis oli kuumutamise-ga suletud pipetiotsikusse.

Kuldelektroodid loputati pinna puhastamiseks enne kasutamist kontsentreeritud lämmastikhappes, elektroodide pikkus ulatus kuni 2 cm-ni. Mõõtrakku lisati 1 ml 10M HCl ja viidi raku sisu tridestilleeritud veega 20 ml-ni. Enne mõõtmiste alustamist rakendati tööelektroodile potentsiaal $-1,1$ V (k.k.e.) 2×1 minuti jooksul lahust pidevalt segades. Platinast abielektroodil eraldus kloor, mis lahuses toimib oksüdeerijana. Ilma selle tsüklita toimuks potentsiaali muutumine kuldelektroodil peale vooluallikast lahutamist väga aeglaselt. Seejärel viidi läbi mõõtmistsüklid potentsiaalil $-0,6$ V, tehes 3...4 lisamist 1 mg/l As^{3+} töölahusega 0,2...1 ml kaupa. Kogumisajaks oli 1...4 min, rahunemisajaks 0...30 s. Lahustumisplatood olid täheldatavad $-0,41$... $-0,43$ V juures, As kontsentratsiooni suurenedes muutus lahustumispotentsiaal negatiivsemaks.

Kuna lahuses esines vaba kloor, siis eeldatavasti oli As enne määramist viidud maksimaalsele oksüdatsiooniastmele (+V), kogumisperiodi jooksul toimus kuldelektroodil tema üleminek madalama oksüdatsiooniastmega vormi. Praegusel hetkel pole veel täpselt selge, millisesse, tõenäolisemalt võib oletada vaba arseeni adsorbeerumist elektroodile.

Kasutatava foonielektrolüüdi arseenisisalduseks saadi 1-minutilise kogumisaja korral 0,01 mg/l As uuritavas lahuses (üksikmääramise suhteline standardviga 0,5 %, $R^2 = 0,9997$), avastamispiiri teadasaamiseks on vaja kasutatavate reaktiivide puhtusastet oluliselt tõsta.

Elektroodi pikaajalisel töötamisel ja eriti töö vaheajal säilitamisel muutusid tema pinna omadused oluliselt: lahustumiskõveral oli jälgitav vaid üks selgeltväljenduv platoo $-0,1$ V juures.

POTENTIAL STRIPPING ANALYSIS OF ARSENIC USING GOLD MICROELECTRODES

J. Ruut
University of Tartu

Determination of arsenic by the means of potential stripping analysis (PSA) with gold microelectrodes was investigated.

For preparation of microelectrodes, gold fibre of 0.25 μm joined to a 0.2 mm copper wire, using conductive silver-containing glue, was used. Electrodes were sealed in polypropylene pipette tips by heating.

Gold electrodes were rinsed in concentrated nitric acid to clean the electrode surface. Length of the electrodes was up to 20 mm. Before determinations, potential of -1,1 V (vs. s.c.e.) was applied to the working electrode (2 cycles of 1 min duration), stirring the solution continuously. Chlorine, acting as a strong oxidizer, was produced at the auxiliary electrode. Without these cycles, potential change at the working electrode after disconnecting from the potentiostate, took place very slowly. After that, measuring cycles were performed at -0.6 V potential, making 3...4 additions with As^{3+} working solution by steps of 0.2...1 ml. The plating time was 1...4 minutes, non-stirring period was 0...30 s. Stripping plateaus were observed at -0.41...-0.43 V, increasing of arsenic concentrations shifted the stripping potentials to more negative values.

As free chlorine occurred in the solution, one could presume transfer of arsenic to its highest oxydation state (+V), during the plating period, transfer to the lower oxydation state took place. Most likely, one could suppose adsorption of free arsenic onto the electrode surface.

The arsenic contents in the supporting electrolyte were found to be 0.01 mg/l of As (standard deviation for a single determination was 0.5 per cent, $R^2= 0,9997$), using plating time of 1 min. To establish the detection limit properly, purity of the reagents in use must be improved sufficiently.

After prolonged periods of work and especially at storing between working periods, properties of the electrode surface changed a lot: at the same conditions, only one stripping plateau at -0.1 V was possible to observe.

DINAATRIUM P,P'-DIETÜÜLKLODRONAADI HAPPE-ALUSELISE TASAKAALU JA TERMOGRAVIMEETRIA UURIMINE

H. Rönkkömäki

Keemia osakond, Oulu Ülikool

Dinaatrium P,P'-dietüüklodronaat kuulub geminaalsete bifosfonaatide gruppi, mis sisaldavad P-C-P sidet. [1-4] Nad on struktuursed analoogid P-O-P fosfonaatidele. On tähtis, et mõlemad pürofosfaatsed ja bifosfonaatsed ligandid omavad väga kõrget afiinsust Ca(II) ionide suhtes homogeensetes lahustes ja mineraalide ning luude pinnal. Bisfosfonaadid on resistentsed ensümaatilisele hüdroolüüsile ja säilitavad aktiivsuse tingimustes, kus pürofosfaadid lagunevad. Sel põhjusel bifosfonaadid on leidnud laialdast kasutamist terapeutiliste kahjustuste ravil.

Klodronhappe P,P'-dietüülestrit uuriti potentsiomeetriliselt ja ^{31}P NMR spektroskoopiliselt vesilahustes konstantsetel tingimustel, $I = 1.0$ $[(\text{CH}_3)_4\text{NCl}]$ ja 25°C . Happealuselisi omadusi kasutati estri absorptsiooni iseloomustamiseks maos. [5] Dinaatrium P,P'-dietüüklodronaadi termilist lagundamist uuriti dünaamiliselt ja masspektromeetriliselt. Termogravimeetrilise analüüsi tulemused annavad vajalikku informatsiooni estri säilitamises ja põlemises. Termilisi omadusi võib kasutada ka dinaatrium P,P'-dietüüklodronaadi puhtuse kontrolliks. [6]

Kirjandus

1. S. S. Jurisson, J. J. Benedict, R. C. Elder, R. Whittle, Deutsh Edward. *Inorg. Chem.* 1983, **22**, 1332.
2. M. Nardelli, G. Pelizzi, *Inorg. Chim. Acta* .1983, **80**, 259.
3. J. Elomaa, C. Blomqvist, L. Porkka, T. Holmström, T. Taube, A. C. Lamberg, G. H. Borgström, *Lancet* . 1985, **1**, 1155.
4. J. Vepsäläinen, *Annales Acad. Sci. Fennica AII Chemica* . 1992, **240**, 1.
5. M. Marvola, *Biofarmasian Perusteet (Principles in Biopharmacy)*, 4th edn., Hakapaino, Helsinki 1993.
6. D. Giron, *Acta Pharm. Jugosl.* 1990, **40**, 95.

ACID-BASE EQUILIBRIA AND THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF THE DISODIUM P,P'-DIETHYL CLODRONATE

H. Rönkkömäki

Department of Chemistry, University of Oulu

Disodium P,P'-diethylclodronate belongs to a group of geminal bisphosphonates, which contain a P-C-P bridge. [1-4] They are structural analogous to P-O-P compounds, pyrophosphates. Most importantly, both pyrophosphate and bisphosphonate ligands have very high affinity for calcium(II) in homogeneous solution and at the surfaces of minerals and bone. However, bisphosphonates are resistant to enzymatic hydrolysis and so retain their activity in conditions in which pyrophosphates would be destroyed. For this reason bisphosphonates are widely used as therapeutic agents for diseases in the skeletal system and soft tissues.

The protonation of the P,P'-diethyl ester of clodronic acid was studied by potentiometric and ^{31}P NMR measurements in aqueous solutions under constant conditions, $I = 1.0$ [$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$] and 25°C . The acid-base behaviour was used to deduce the absorption of the ester in stomach. [5] The thermal decomposition of the disodium P,P'-diethylclodronate was studied by dynamic thermogravimetric analysis and mass spectrometry. The thermogravimetric results gave essential information of the behaviour of the ester during the storage and in the case of fire. The thermal properties may also be used to control the purity of the disodium P,P'-diethylclodronate. [6]

References

1. S. S. Jurisson, J. J. Benedict, R. C. Elder, R. Whittle, Deutsh Edward. *Inorg. Chem.* 1983, **22**, 1332.
2. M. Nardelli, G. Pelizzi, *Inorg. Chim. Acta* .1983, **80**, 259.
3. J. Elomaa, C. Blomqvist, L. Porkka, T. Holmström, T. Taube, A. C. Lamberg, G. H. Borgström, *Lancet* . 1985, **1**, 1155.
4. J. Vepsäläinen, *Annales Acad. Sci. Fennica All Chemica* . 1992, **240**, 1.
5. M. Marvola, *Biofarmasian Perusteet (Principles in Biopharmacy)*, 4th edn., HakaPaino, Helsinki 1993.
6. D. Giron, *Acta Pharm. Jugosl.* 1990, **40**, 95.

INDOOR AIR ANALYSIS: VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM BUILDING MATERIALS AND MICROBIAL SOURCES

L. H. Saarinen

Finnish Institute of Occupational Health

Workers in offices, public buildings, and homes have experienced problems from various indoor air contaminants that cause irritation, sensitisation, and diseases such as sick building syndrome. Because of the diverse construction and building materials, office supplies, and equipment used in these places, there are a number of potential compounds to be identified and quantified. Earlier indoor air research concentrated on several criteria pollutants (asbestos, formaldehyde, radon and particulates) and some unique indoor pollutants (carbon dioxide, ozone and ammonia). Recently researchers have investigated impact of noncriteria pollutants on the indoor air quality; these include volatile, semivolatile and nonvolatile organic compounds.

Organic compounds present a rich and bewilderingly complex side of indoor air studies. Several hundreds different compounds have been identified in a single class of volatile organic compounds (VOC) emitted from building materials. Many important semi- and nonvolatile compounds are related to environmental tobacco smoke or toxins of bacteria and fungi. Moist and damp materials are a breeding ground for numerous microbiological agents that cause odors and discomfort.

There are several commercial systems for trapping volatiles on an adsorbent with subsequent thermal desorption to a gas chromatographic column without severe artifacts. Thermal desorption apparatus can efficiently release organics from various adsorbents such as Tenax and graphitised polymers. If a reasonable large number of samples will be run it is possible to use automated desorption-cryogenic trapping unit coupled with GC. Most trace contaminants of indoor air can be analysed qualitatively and quantitatively with mass selective detector attached to the library of mass spectra.

A successful method for the analysis of organic compounds in the indoor environment must fulfil several criteria. It must

- be capable of detecting pollutants at ppt and ppb levels
- utilise collection devices which are easy to use
- be accurate and reproducible as regards sampling and analysis
- involve a minimum of artifactual and contamination problems
- allow sampling periods which are compatible with monitoring needs.

In order to increase the reliability of indoor measurements, the validation of the used methods is of utmost importance.

COMPARISON OF INHALED AND EXCRETED MTBE AMONG TANKER DRIVERS UNDER FIELD CONDITIONS

L. Saarinen¹, M. Hakkola², K. Pekari¹, A. Aitio¹

¹ *Finnish Institute of Occupational Health*

² *Department of Public Health, University of Helsinki*

In Finland organic oxygenates, such as methyl tert-butyl ether (MTBE), are added to gasoline in order to reduce carbon monoxide in the exhausts. The aim of this study was to investigate tanker drivers' exposure to oxygenate vapours at on and off loading and also to study the correlation of the exposure with the concentration of oxygenates and their metabolites in the urine.

Eleven drivers in different part of Finland monitored their exposures with short term personal breathing zone samples (n=35) and reported the working conditions (amounts loaded, exposure periods, wind direction, vapour recovery technology). Drivers were trained to take their personal air monitoring samples and to collect whole day urine samples. Video presentation and written instruction were utilised in the training. Charcoal tubes of air samples were analysed with dual column gas chromatography and flameionisation detection for MTBE and other gasoline constituents.

Urine samples (n=48) were analysed using head space gas chromatography with photoionisation and mass selective detectors. For biological monitoring purposes, the main oxygenate, methyl tert-butyl ether, MTBE as well as its main metabolite tert-butanol (TBA) were determined.

Drivers were exposed to vapours for short periods (24 ± 14 min) (mean \pm SD) in average three times during work shift. The total MTBE intake during whole shift was in average 105 ± 65 μ mol assuming that the lung retention of MTBE is 40% and inhalation is 25 dm³/min.

The average concentrations of MTBE and TBA in the first urine after the work shift were 113 ± 76 and 461 ± 337 nmol/l and next morning before the exposure 18 ± 12 and 322 ± 213 nmol/l, respectively.

The inhaled total amount of MTBE was closely related to the urinary MTBE ($r=0,83$) collected after the work hours and its metabolite TBA ($r=0,63$) collected before the next shift.

Exposure to gasoline oxygenates during loading and unloading was low. The urinary concentration of MTBE after the working hours or TBA before next shift gave good estimates of exposure to MTBE.

STATISTILISTE PEPTIIDKOGUMITE SÜNTEES PROTEIINKINAAS C SUBSTRAATSPETSIIFILISUSE UURIMISEKS

K. Sak

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Proteiinkinaas C katalüüsib ATP g - fosforüülrühma ülekannet valkudele, fosforüleerides seriini ja harvemini treoniini hüdroksüülrühma. Selle ensüümi substraatspetsiifilisuse määrab olulisel määral substraatvalgu primaarne struktuur fosforüleeritava aminohappe ümbruses, kusjuures olulisemad on kolm aminohapet enne ja kolm aminohapet pärast fosforüleeritavat seriini (X_3 - X_2 - X_1 -Ser- X_{+1} - X_{+2} - X_{+3}). Seega eeldab substraadi struktuuri optimeerimine aminohapete varieerimist kõigis neis kuues positsioonis. Antud töös kasutati vastavate substraatide seeriade saamisel kombinatoorse peptiidsünteesi meetodikat, sünteesides kuus erinevat statistilist peptiidkogumit, milles aminohappeid varieeriti korraga vaid ühes positsioonis. Aluseks võeti peptiidjärjestus **Lys-Arg-Pro-Ser-Gln-Ala-Lys-Ala/Gly**. Varieeritavad kümme aminohapet X olid järgmised: Gly, Ala, Leu, Phe, Pro, Arg, Lys, His, Asn, Gln. Peptiidkogumid sünteesiti jagamis-, liitmis-, segamismeetodi abil (1991, Nature, 354, 84-86). Ser suhtes +1 asendis aminohapete varieerimisel sünteesiti ka kõik peptiidid eraldi. See võimaldas optimeerida sünteesitingimusi peptiidkogumite saamiseks ja hõlbustas nende analüüsiandmete interpreteerimist. Sünteesitud individuaalsed peptiidid ja peptiidkogumid analüüsiti plasma desorptsioon mass-spektromeetri abil. Kõik ühekaupa sünteesitud peptiidid puhastati, kasutades RP- HPLC-d. Kvantitatiivselt hinnati reaktsioonisaadusi aminohappe analüüsi tulemustest lähtudes. Analüüsides tulemusena konstanteeriti kõigi üksikute peptiidide puhtust ning kõigi soovitud komponentide olemasolu peptiidkogumites. Uuritud reaktsioonides tõdeti peptiidsünteesile omaseid kõrgeid reaktsioonisaagiseid (valdavalt üle 90 %). Üksikute peptiidide sünteesimisel leiti, kasutatud reaktsioonitingimustes vajab Arg deblokeerimine pikemat reaktsiooniaega, kui seda on soovitatud konventsionaalses aminohapete Fmoc derivaate käsitlevas eeskirjas, kuna oodatud resultaadi andis 3.5-tunni pikkune töötlus soovitatud 1.5- 2 tunni asemel. Seda tulemust võeti arvesse peptiidkogumite sünteesimisel.

Leiti, et erinevate komponentide sisalduse kõrvalekalded ekvimolaarsusest kõikides sünteesitud peptiidkogumites olid suhteliselt väikesed (valdavalt alla 10 %). See kinnitas valitud sünteesimeetodika sobivust väikeste statistiliste peptiidkogumite saamiseks.

SYNTHESIS OF SMALL COMBINATORIAL PEPTIDE LIBRARIES FOR ANALYSIS OF PROTEIN KINASE C SPECIFICITY

K. Sak

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

Protein kinase C catalyses transfer of the γ -phosphoryl group of ATP to the serine or threonine residue of the acceptor protein substrate. The substrate specificity of the enzyme is determined by the peptide structure surrounding the phosphorylatable residue, including mainly three amino acids before and after the serine residue, (X_{-3} - X_{-2} - X_{-1} -Ser- X_{+1} - X_{+2} - X_{+3}). This means that for optimizing of substrate structure amino acids should be varied in all these six positions. In the present study such substrates were synthesized in the form of six combinatorial peptide libraries, each of which contained variable amino acids on a single position. The lead peptide for this synthesis was **Lys-Arg-Pro-Ser-Gln-Arg-Ala-Lys-Ala/ Gly**. The libraries were composed of ten different amino acids X: Gly, Ala, Leu, Phe, Pro, Arg, Lys, His, Asn, Gln. This selection was sufficient for quantitative structure-activity analysis. Peptide libraries were synthesized by using the Portioning-Mixing Method (1991, *Nature*, 354, 84- 86). The peptides with various amino acids in the position +2 were also synthesized as individual compounds that provided possibilities to optimize the conditions of the synthesis and interpretation of the analysis data. All reaction products were qualitative analyzed by the use of Cf^{252} - plasma desorption mass-spectrometer. All individual peptides were purified by using RP- HPLC. The purity of products was evaluated by the amino acid analysis. The purification of all individual peptides and the existence of all desirable components in peptide libraries were noted. All couplings procedures occurred with high yields (dominant more than 90 %). It was also found that Arg-containing peptides needed longer time for deprotection as conventionally used in Fmoc-chemistry. The 3.5 hours long treating instead of 1.5 to 2 hours recommended gave the desirable result. This result was taken into consideration in syntheses of small combinatorial peptide libraries.

The analysis of the products demonstrated that the deviations from equimolarity of different components in all peptide libraries were relatively small (dominantly less than 10 %). It indicated that the methods used in the present study were suitable for synthesizing small combinatorial peptide libraries.

MAOMÜRGI FIBRINOLÜÜTILIST ENSÜÜMI, LEBETAASI, KODEERIVA GEENI NUKLEOTIIDNE JÄRJESTUS

E. Siigur, A. Aaspõllu, A. T. Tu*, J. Siigur

Keemilise ja bioloogilise füüsika instituut

* Colorado Riiklik Ülikool

Vipera lebetina mürgist eraldati ja iseloomustati kõrge fibrinolüütilise aktiivsusega ensüüm, mille me nimetasime lebetaasiks. Ensüüm on tsinki ja kaltsiumi sisaldav metalloproteinaas, mis lõhub fibriini ja fibrinogeeni otse, ilma plasminogeeni aktiveerimata. Ensüüm lõhub nii lahustuvat kui ka mittelahustuvat fibriini. Lebetaasi primaarne struktuur määrati teda kodeeriva geeni järgi. *Vipera lebetina* mao mürginäärmetest eraldati mRNA, mille alusel sünteesiti cDNA pank (library). Oligonukleotiidid, mida kasutati praimeritena polümeraasahelreaktsioonil (PCR), disainiti lebetaasi BrCN-fragmendi aminohappelise järjestuse ja metalloproteinaaside konserveerunud ala järjestuse järgi. Lebetaasi cDNA fragmendi amplifitseerimiseks PCR-reaktsioonil kasutati *Vipera lebetina* mürginäärme cDNA panka. Saadud lebetaasi cDNA fragment subkloneeriti, sekveneeriti ja transleeriti. Selle fragmendi abil skriiniti cDNA pangast lebetaasi täispikk cDNA, mis kloneeriti ja määrati nukleotiidne järjestus. Nukleotiidse järjestuse alusel transleeriti aminohappeline järjestus.

Lebetaasi järjestused on homoloogsed teiste sekveneeritud fibrinolüütiliste ensüümidega: *Agkistrodon contortrix contortrix* mürgist eraldatud fibrolaasiga, *Crotalus atrox* mürgist saadud atroksaasiga. Kõige suurem järjestuse homoloogia lebetaasil teiste metalloproteinaasidega on tsinki siduvas piirkonnas. Tsingi eemaldamine inaktiveerib lebetaasi. Lebetaas on esimene fibrinolüütiine ensüüm, mis on sekveneeritud Viperidae madude mürkidest.

Antud uurimus on teostatud NIH Fogarty Award 537625 (USA) ja Eesti Teaduse Sihtasutuse granti nr. 1513 toetusel.

NUCLEOTIDE SEQUENCE ENCODING THE SNAKE VENOM FIBRINOLYTIC ENZYME, LEBETASE

E. Siigur, A. Aaspõllu, A. T. Tu*, J. Siigur.
Institute of Chemical Physics and Biophysics
**Colorado State University, Fort Collins, USA*

The fibrinolytic enzyme (named lebetase) from *Vipera lebetina* venom has been identified and purified to homogeneity. It is a single chain metalloproteinase containing zinc and calcium. Lebetase readily cleaves fibrinogen and fibrin. The fibrinolytic activity of lebetase is direct, without any plasminogen activation. Enzyme dissolves soluble and insoluble fibrin. The primary structure of lebetase was determined by nucleotide sequence encoding lebetase. Oligonucleotides designed on the basis of the internal peptide sequence of lebetase (the N-terminal of lebetase is blocked) and of the highly conserved domains sequence of analogous metalloproteinases were used as primers in the polymerase chain reaction to amplify a cDNA fragment from the *Vipera lebetina* venom gland cDNA library. The resulting cDNA fragment was subcloned, sequenced, and translated. This fragment allowed the cloning of a full length cDNA encoding lebetase from a cDNA library prepared from the venom glands. The amino acid sequence of lebetase was deduced.

The sequence of lebetase exhibits a high degree of sequence identity with other snake venom fibrinolytic enzymes: fibrolase from *Agkistrodon contortrix contortrix*, atroxase from *Crotalus atrox* venom. The sequence homology between lebetase and other members of the matrix metalloproteinase family is most remarkable in the region which binds the catalytic zinc atom. Removal of zinc eliminates all activity of lebetase. Lebetase is the first fibrinolytic enzyme which was sequenced from Viperidae snake venom.

The work was sponsored by NIH Fogarty Award 537625 and by Estonian Science Foundation grant.

METÜLOOLKARBAMIIDIDE JA RESORTSINOOLIDE KOOSKONDENSATSIOONI REAKTSIOONID

K. Siimer

Polümeermaterjalide instituut, Tallinna Tehnikaülikool

Karbamiid-formaldehüüdvaikude modifitseerimine resortsinoolidega võimaldab tunduvalt vähendada formaldehüüdi emissiooni ja tõsta liimide stabiilsust, seega parandada liimmaterjalide ilmastikukindlust ja põlisust. Sellepärast on karbamiidide, resortsinoolide ja formaldehüüdi vaheliste kooskondensatsiooni reaktsioonide uurimine nii teoreetilise kui praktilise tähtsusega.

Läbiviidud katseseeriates kasutati mudelainetena monometülool-*N,N*-di-*etüül*karbamiidi, monometüloolkarbamiidi, *N,N'*-dimetüloolkarbamiidi, resortsinooli(*R*), 5-metüülresortsinooli(5MR), 2,5-dimetüülresortsinooli(2,5DMR) ning põlevkivi alküülresortsinooli(AR), mille põhikomponendid on 5MR(~50%) ja 2,5-DMR(~15%). Kooskondensatsiooni reaktsioonid viidi läbi sulas olekus 100-110 °C juures ja vesilahustes (20-60 °C) ilma katalüsaatorita või *p*-tolueensulfoonhappe (*p*-TSH) juuresolekul. Enamusel juhtudel kasutati metüloolkarbamiidide ja resortsinoolide moolisuhteid 1/1, 2/1 või 1/2.

Reaktsioonisegused iseloomustati ¹H NMR meetodil 100 MHz juures, kasutades solventidena nii DMSO-*d*₆ kui püridiin-*d*₅. DMSO-*d*₆ garanteerib reaktsioonisegude täieliku lahustumise, püridiin-*d*₅-s aga lahutuvad paremini erinevalt lokaliseeritud kooskondensaatide metüleenrühmade ¹H signaalid, kuigi omakondenseerunud karbamiidiproduktid võivad jääda osaliselt lahustumatuteks.

Kooskondensatsiooni reaktsioonide kulgemine sõltub põhiliselt metüloolühendite stabiilsusest ning resortsinoolsete substraatide reaktsioonivõimest (mis väheneb reas 5MR>AR>R>2,5DMR). Reaktsioonid metüloolkarbamiidide ja resortsinoolide vahel ilma katalüsaatorita (pH ~ 6) annavad metüleensildadega koos- ja omakondensaatide segud. Reagentide ekvimolaarse suhte korral suureneb kooskondensatsiooni produktide suhteline hulk koos resortsiinide reaktsioonivõime suurenemisega. Metüloolkarbamiidi ülehulga puhul on karbamiidi omakondensatsiooni reaktsioonid ülekaalus. Resortsinoolide ülehulk stimuleerib kooskondensaatide moodustumist. *p*-TSH kui katalüsaatori juuresolekul (pH ~ 2-3) on kooskondensatsiooni reaktsioonid kõigil juhtudel ülekaalus ja omakondensatsiooni produktide moodustumine sõltub põhiliselt lähtekomponentide moolisuhtest. See on eriti täheldatav vesilahustes madalamatel temperatuuridel, samal ajal kui sulamkondensatsioonil on metüloolühendite lagunemine intensiivne.

Reaktsioonisegudest eraldati selektiivse ekstraktsiooni abil neli individuaalset ühendit, neid iseloomustati elementanalüüsi ja sulamistäpi kaudu; ¹³C TMR meetodiga tõestati ühendite struktuurid: [(1,3-dihüdroksüfenüül)-4-metüül]-*N,N*-di-*etüül*karbamiid, [(1,3-dihüdroksüfenüül)-4,6-dimetüül]-*bis-N,N*-di-*etüül*karbamiid, *N*-[(1,3-dihüdroksüfenüül)-4-metüül]-karbamiid ja *N,N'*-*bis* [(1,3-dihüdroksüfenüül)-4-metüül]-karbamiid.

Termogravimeetriline meetod näitas, et kooskondensaadid on võrreldes UF kondensatsiooniproduktidega märgatavalt suurema termilise stabiilsusega.

CO-CONDENSATION REACTIONS OF METHYLOLUREAS AND RESORCINOLS

K. Siimer

Department of Polymeric Materials, Tallinn Technical University

Modification of urea-formaldehyde (UF) resins with resorcinols leads to a significant improvement in the durability and stability of UF-bonded wood products, lowering formaldehyde(F) release and increasing water resistance of glued materials. That because the study of co-condensation reactions between ureas, resorcinols and F has both theoretical and practical importance.

A series of experiments were carried out by using as model compounds monomethylol-*N,N*-diethylurea, monomethylolurea, *N,N*'-dimethylolurea, and resorcinol(R), 5-methyl-resorcinol(5MR), 2,5-dimethylresorcinol(2,5DMR), oilshale alkylresorcinols(AR), main components in the latter being 5MR(~50%) and 2,5DMR(~15%). Co-condensation reactions were performed in melt at 100-110 °C and in water solutions (20-60 °C) without catalyst or in the presence of *p*-toluene sulfonic acid (*p*-TSA). In main cases the molar ratios of methylolureas/resorcinols were varied 1/1, 2/1 or 1/2.

The reactions mixtures were characterized by ¹H NMR method at 100 MHz, using both DMSO-d₆ and pyridine-d₅ as solvents. In DMSO-d₆ a complete solubility of reaction mixtures is guaranteed, in pyridine-d₅ ¹H signals of differently located co-condensate methylenes are better resolved, although self-condensed urea units thereby remain partially insoluble.

The course of co-condensation reactions depends mainly on stability of methylol compound and reactivity of resorcinolic substrates (reactivity of resorcinols decreases in the order 5MR>AR>R>2,5DMR). The reactions of methylolureas and resorcinols without catalyst (pH ~ 6) give the mixtures of co-condensates with self-condensates of urea and resorcinols through methylene linkages. In the case of equimolar ratio of reagents, the relative amount of co-condensates increases with reactivity of resorcinols. In the case of excess of methylolurea, the self-condensation of urea prevails against the co-condensation. Excess of resorcinols promotes the formation of co-condensates. In the presence of *p*-TSA as catalyst (pH ~ 2-3), the co-condensation is the predominant reaction in all cases, and the formation of self-condensate type compounds depends mainly on molar ratios of components. It can be observed especially in water solutions at lower temperatures, while in melt the decomposition of methylol compounds is essential.

From reaction mixtures four individual compounds were separated by selective extraction, characterized by elemental analysis and melting point, and the ¹³C method confirmed the next structure of compounds: [(1,3-dihydroxyphenyl)-4-methyl]-*N,N*-diethyl-urea, [(1,3-dihydroxy-phenyl)-4,6-dimethyl]-*bis-N,N*-diethylurea, *N*-[(1,3-dihydroxy-phenyl)-4-methyl]-urea, and *N,N'*-*bis*-[(1,3-dihydroxyphenyl)-4-methyl]-urea.

The thermogravimetric method showed remarkable increase in thermal stability of co-condensates in comparison with UF condensation products.

METÜLEENÜHENDITE UURIMINE ^1H TMR MEETODIGA

A. Suurpere, P. Christjanson, A. Köösel
Polümeermaterjalide instituut, Tallinna Tehnikaülikool

Enamik fenool-formaldehüüdvaikude ja mudelühendite TMR uurimusi on tehtud ^{13}C nihete abil. Süsiniku aatomite keemilisi nihkeid saab arvutada arvesse võttes struktuuri iseärasusi, näiteks *orto*-hüdrosüülefekti. Käesolevas töös käsitletakse kondensaate, mis on saadud metüloolfenoolide või metüloolkaprolaktaami omakondensatsioonil, aga samuti kooskondensatsioonil sama tüüpi mittemetüloleeritud ühenditega, s.h. resortsiinidega.

Metüleenrühmade ^1H keemilised nihked leiti 100 MHz spektritest metülool-, dimetüleneeter- ja metüleenühenditele TMS suhtes. Katsed erinevate TMR lahustitega näitasid deuteropüridiini eeliseid. Tugev vastastikune orientatsioon fenoolse hüdrosüülrühma ja püridiini N-aatomi vahel tekkiva vesiniksideme tõttu põhjustab erinevas asendis olevate metüleenrühmade ^1H signaalide paremat lahutamist.

orto-Hüdrosüülefektiga on seletatav metülool-, dimetüleneeter- ja metüleenühendite metüleenrühma ^1H signaalide nihkumine nõrgemasse välja. Suurim erinevus on *o*,*o'*- ja *p*,*p'*-metüleenrühmade signaalide vahel (4,30 ja 3,81 ppm). Kooskondensaadid resortsinooliga (C4-asendus) ja omakondensaadid annavad sarnaseid metüleenrühma nihkeid (4,*o'* - 4,37 ppm, *o*,*o'* - 4,30 ppm, 4,4' - 4,35 ppm). Ainult C2-asendusele on iseloomulik oluline signaali nihkumine nõrgemasse välja (4,47 - 4,55 ppm), kuid erinevalt ^{13}C nihetest kolmanda *orto*-hüdrosüülrühma mõju (kooskondensaadid *o*- ja *p*-metüloolfenoolidega) ei ole märgatav.

C4-asendus 5-metüülresortsinoolis annab CH_3 -rühma *orto*-suunava efekti tõttu metüleenrühma signaali 0,1 ppm nõrgemas väljas. Metüül- ja metüloolrühmade mõju *o*- ja *p*-asendatud kresoolides ja ksüleenoolides on samane metülool-, dimetüleneeter- ja metüleenühendites. Ainult fenoolse OH-rühma kõrval olev rühm nihutab *o*-asenduse puhul metüleenrühma signaali 0,11 - 0,18 ppm võrra tugevamasse välja.

^1H signaali nihkumine nõrgemasse välja on tingitud peamiselt metüleenrühmaga seotud elemendi elektronegatiivsusest. Suur erinevus metüleenrühma ^1H keemilistes nihetes difenüülmetaanide (3,81 - 4,30 ppm) ja metüleendikaprolaktaami (5,07) puhul on tingitud metüleenrühmaga seotud N-aatomite mõjust. Metüleensild fenooli ja kaprolaktaami vahel annab ^1H signaali 4,40 - 4,69 ppm juures, s.t. metüleendikaprolaktaami ja difenüülmetaanide signaalide vahelises piirkonnas. Märkimisväärne on *orto*- CH_3 mõju 5-metüülresortsinoolis, mille tõttu C4-asendatud metüleenrühma signaal nihkub 4,82 ppm juurde.

^1H NMR STUDY OF SOME METHYLENE COMPOUNDS

A. Suurpere, P. Christjanson, A. Köösel

Department of Polymeric Materials, Tallinn Technical University

Most NMR studies on phenol-formaldehyde model compounds and resins were carried out using ^{13}C assignments. The carbon shifts can be calculated considering structural characteristics, e.g. *ortho*-hydroxyl effects. This study was performed on the condensates obtained in self-condensation of methylolphenols or methylolcaprolactam, or in co-condensation with unmethylolated compound of the same type, including resorcinols.

^1H methylene chemical shifts were found in the 100 MHz spectra for methylol, dimethylene ether and methylene model compounds and referenced to TMS. The experience with various NMR solvents shows the preference of pyridine- d_5 . The strong mutual orientation due to H-bond between phenolic hydroxyls and Py nitrogen leads to a better resolution of ^1H signals of differently located methylenes.

The *ortho*-OH effects are responsible for the downfield shift of methylene signals in methylol, dimethylene ether and methylene compounds. The greatest shift is observed between *o,o'*- and *p,p'*-methylenes (4.30 and 3.81 ppm). Co-condensates with resorcinol (C4 substitution) and self-condensates show the similar methylene shifts (*4,o'* - 4.37 ppm, *o,o'* - 4.30 ppm, *4,4'* - 4.35 ppm). Only C2 substitution leads to a substantial downfield shift of signal (4.47 - 4.55 ppm) but, unlike the from ^{13}C shifts, the influence of the third *ortho*-OH-group (co-condensates with *o*- and *p*-methylolphenols) is not notable.

C4 substitution in 5-methylresorcinol in comparison with resorcinol due to *ortho*-directing effect of CH_3 group gives a downfield shift of methylene signal about 0.1 ppm. The influence of methyl- and methylol groups in *o*- and *p*-substituted cresols and xylenols is similar in methylol, dimethylene ether and methylene self- and co-condensate compounds. Only the group next to phenolic hydroxyl in case of *ortho*-substitution shifts the methylene signal to the upper field in the range of 0.11 - 0.18 ppm.

The downfield ^1H shift is mainly determined by the electronegativity of the element linked to methylene. The great difference between methylene shifts of diphenylmethanes (3.81 - 4.30 ppm) and methylenedicaprolactam (5.07 ppm) refers to the decisive role of nitrogens attached to methylene. The signal of methylene linked asymmetrically to phenols and caprolactam is found in the region between that of methylenedicaprolactam and diphenylmethanes (4.40 - 4.69 ppm). Considerable is the effect of *ortho*- CH_3 in 5-methylresorcinol shifting the signal in C4 substituted compound to 4.82 ppm.

SUPERKRIITILISE FLUIDUMEKSTRAKTORI EKSTRAKTSIOONI-KAMBRI KONSTRUKTSIOONIST

T. Sõmer, K. Punning
AS ENGLLO

Superkriitilise fluidumi segamine ekstraheeritava prooviga ekstraktsiooniprotsessi käigus kiireneb ekstraktsioonijuhtudel, kus ekstraheerunud aine difusioon fluidumis kontrollib kogu protsessi kiirust.

Ekstraktsioonikambri konstruktiivsete lahenduste võrdlemine näitab, et superkriitilise fluidumi ja ekstraheeritava proovi segamiseks on võimalik rakendada fluidumi inertsmassi. Analüüsitakse kolme erinevat kambri konstruktsiooni. Selgub, et kõige efektiivsema segamise tagab vibreeriv toroidaalne ekstraktsioonikamber. Vertikaalse elektromagnetilise ajami abil tekitatakse koos kaldvarrasvedrudega ekstraktsioonikambri pöördvõnkumine, mis omakorda põhjustab superkriitilise fluidumi suunatud tsirkuleeriva liikumise toroidaalse ekstraktsioonikambri sees. Vibratsiooni sagedus ja amplituudi muutumine võimaldab konkreetse proovi jaoks valida kõige efektiivsema segamise.

Vibreerivat toroidaalset ekstraktsioonikambrit on võimalik kasutada nii analüütilistel kui ka preparatiivsetel eesmärkidel. Selline kamber muudab superkriitilise fluidumekstraktori süsteemi suhteliselt paindlikuks, st. erinevate proovide ja eesmärkide jaoks on lihtne valida kõige optimaalsemaid ekstraktsioonitingimusi.

ON THE DESIGN OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION CHAMBER

T. Sömer, K. Punning
ENGLO Ltd.

The mixing of the supercritical fluid with the sample will fasten the SFE process where the solute diffusion in the supercritical fluid is the controlling step and the quantitative and reproducible extraction results are of great importance.

The comparative study of different solutions for extraction chamber indicates that there are several possibilities to solve this problem by application of the inertial mass of supercritical fluid. However among these three different designs given in this study the vibrating toroidal extraction chamber seems to guarantee the most effective mixing. By means of the vertical electromagnetic actuator along with the inclined spring rods is achieved the combined rotating vibration of the extraction chamber what in its turn generates the directed circulating movement of the supercritical fluid inside the toroidal extraction chamber. The possibility to change the vibration frequency enables to choose the most effective mixing for the sample.

The proposed design for SFE extraction chamber is suitable for both analytical and preparative purposes. It will give to the SFE system the flexibility, the easiness to choose the most optimal conditions of SFE for different samples and purposes.

KAADMIUMI ADSORPTSIOON TURBAL

Ü. Sõukand, R. Tungel

Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Raskemetallide toksiliste omaduste ja bioakumulatsiooni tõttu on vajalik reovete puhastamine nendest metallidest. Tartu linna reovetes on kõige toksilisem kaadmium, mis satub vette eelkõige galvaanikatsehhide reovetest.

Effektiivse ja odava sorbendina kasutatakse heitvete puhastamisel looduslikke ioonite, millest üks parimaid on kirchanduse andmeil kõrge lagunemisastmega turvas.

Uuriti Tartu lähedalt Lange soost 3 eri sügavuselt pärit turvast ja samast soost pärit turvast, mis oli granuleeritud. Katseteks kasutati 35%, 45% ja 50% lagunemisastmega madal soo tarnaturvas ja puutarnaturvas. Katsetega modelleeriti nii pideva, kui tsüklilise protsessiga puhastusseadmeid ja viidi läbi desorptsioonikatseid.

Maksimaalne adsorptsioon saavutus 3 granuleerimata turba puhul 15 minutiga ja granuleeritud turba puhul 60 minutiga. Adsorptsioon oli granuleerimata turvaste puhul kõrgeim piirkonnas pH 3-6 ja ei sõltunud selles vahemikus pH-st. Granuleeritud turbal oli adsorptsioon maksimaalne pH vahemikus 4-5. Temperatuurivahemikus 10-30 °C turvaste adsorptsioonivõime temperatuurist ei sõltunud.

Katsetulemustest saadud andmeid oli võimalik esitada Langmuiri isotermi abil. Isotermilt 20 °C juures määratud maksimaalne adsorptsioon oli 50% lagunemisastmega turba jaoks 8 mg/g ja granuleeritud turbal 4.2 mg/g. Eelnevaid väärtusi kasutades saadi tasakaalukonstantideks vastavalt 0.71 ja 0.23.

Katsed näitasid suure lagunemisastmega turvaste head adsorptsioonivõimet (kuni 98%) ja tõid esile granuleeritud turba puhastusprotsessis kasutamise eelised granuleerimata turba ees.

ADSORPTION OF CADMIUM BY PEAT

Ü. Sõukand, R. Tungal

Institute of physical chemistry, University of Tartu

Purification of waste water from heavy metals is necessary because of high toxicity and bioaccumulation of them. The most toxic heavy metal in waste waters of Tartu is cadmium.

Peat with high decomposition rate is inexpensive and effective material for the trapping of metals from waste waters. The peat samples, used in present studies, were collected from bog Lange near to Tartu, from three depths. The peat was investigated both, in natural and in granulated form. Three different types of peat, with decomposition rates 35%, 45% and 50% were investigated. The modelling of purification process for fixed bed and continuous flow reactors was performed.

Batch kinetic studies showed that the equilibrium time necessary for the adsorption of cadmium on 3 natural peats was 15 minutes and 60 minutes for granulated one. The maximal adsorption efficiency on natural peat was obtained in pH range 3-6. The amount of cadmium adsorbed on granulated peat was highest in pH range 4 - 5. The rate of reaction for adsorption of cadmium did not depend from temperature in range 10 °C to 30 °C.

The Langmuir isotherm was found to be applicable for the adsorption data. The maximal removal efficiency at 20 °C was calculated using linearized Langmuir isotherms. It was 8 mg/g for peat with 50 % decomposition rate and 4.2 mg/g for granulated peat. By means of those values adsorption equilibrium constants 0.71 and 0.23 were calculated for natural peat and for granulated peat respectively.

The investigations revealed a good adsorption efficiency (up to 98 %) of highly decomposed peat. The investigations also revealed the advantages of granulated peat in purification process.

POLÜPÜRROOLKILEDE MÕNED ELEKTRO- KEEMILISED OMADUSED

J. Tamm, U. Johanson

Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Monomeeri elektrokeemilisel polümeriseerimisel tekib juhtivas olekus polümeer. Viimane koosneb positiivselt laetud polümeeri ahelatest ja kile üldise elektroneutraalsuse säilitamiseks kilesse seotud anioonidest. Kile redutseerimisel tagatakse elektroneutraalsus kas anioonide lahkumisega kilest või katioonide sisenemisega kilesse. Nende protsesside ulatus redutseerimisel sõltub katioonide ja anioonide mõõtmetest ja laengust, aga ka polümeeri struktuurist. Juhtivate polümeerideioonvahetusvõime lubab kasutada neid mitte ainult kui klassikalisiioonvaheteid, vaid ka kui lahuste koostise ja kontsentratsiooni modulaatoreid ning ionselektiivsete elektrodide ja biosensorite väljatöötamisel. Samuti on võimalik katalüütiliselt aktiivsete anorgaaniliste ja orgaaniliste ühendite siseseviimise abil luua katalüütiliselt aktiivseid juhtivaid polümeere. Ensümaatiliste süsteemide uurimise viljakaks strateegiaks on olnud porfüriine sisaldavatel juhtivatel polümeeridel põhinevad molekulaarsed seadmed kombineerituna elektrokeemilise meetodikaga. Sellised juhtivad polümeerid, nagu on seda polüpürrool (PPy), polütiofeen ja polüaniliin on huvitavad lähtematerjalid selleks otstarbeks.

Selles töös kasutati erinevate anioonidega dopeeritud PPy-kilede valmistamiseks elektrokeemilist polümeriseerimist ja uuriti selliste kilede elektrokatalüütilisi omadusi. PPy-kiled valmistati pürrooli anoodisel polümeriseerimisel potentsiostaatilisest režiimis naatriumkloriidi või naatriumsulfaadi ja meso-tetra(4-sulfonatofenüül)porfiini (TPPS) juuresolekul. PPy-kilede elektrokeemilisi omadusi uuriti tsükliilise voltamperomeetria abil. Uurimistega tehti kindlaks, et TPPS-i lisand PPy-kiles suurendab viimase redoksaktiivsust, ja seda eriti negatiivsematel potentsiaalidel, kus on tõenäolisem katioonide liikumine. Osades katsetes viidi redoksaktiivsete tsentrite saamiseks porfüriini vabadesse tsentritesse raua ioonid. Selliste metalloporfüriini sisaldavate kilede elektrokeemilised omadused olid erinevad TPPS-iga dopeeritud PPy-kilede omadustest, kuid Fe(II)/Fe(III) üleminekule iseloomulikku teravat maksimumi ei esinenud. Eelnevalt tehti järeldus, et metalloporfüriini redokstsenter on PPy-kiles osaliselt isoleeritud. Vaatamata redoksmaksimumi puudumisele omavad metalloporfüriinidega dopeeritud PPy-kiled molekulaarse hapniku redutseerimisel head redoksaktiivsust. Samuti on võimalik elektropolümeriseerimise teel valmistatud metalloporfüriinkilesid kasutada analüüsiseadmete, aga eriti biosensorite loomisel.

SOME ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE POLYPYRROLE FILMS

J. Tamm, U. Johanson

Institute of Physical Chemistry, Tartu University

During the electrochemical polymerisation of a monomer to form the conducting polymer a stoichiometric amount of anions is incorporated into the polymer to neutralise the positive charge of the polymer chains. During the following reduction electroneutrality can be maintained by expulsion of these anions or by incorporation of cations. The extent of the participation of the anions and the cations in this process depends both on their properties such as size and charge, and the structure of the polymer. The ion exchange properties of conducting polymers make it possible to use them not only for building classical ion exchangers but also as modulators of solution composition and concentration, and also to develop ion-selective electrodes and biosensors. On the other hand it is possible to introduce into polymer catalytically active inorganic or organic compounds and so to develop catalytically active conducting polymers. A fruitful strategy for modelling the enzymatic systems has been the use of polymers containing porphyrins as molecular devices combined with electrochemistry. Conducting polymers such as polypyrrole, polythiophene or polyaniline are attractive as possible materials for this approach.

In this work we used electrochemical polymerisation to produce polypyrrole (PPy) films doped with various anions and studied electrocatalytic properties of these films. The PPy films were prepared by anodic polymerisation of pyrrole under potentiostatic conditions in the presence of sodium chloride or sodium sulfate and sodium *meso*-tetra(4-sulfophenyl)porphyrin (TPPS). The electrochemical properties of PPy films were studied by cyclic voltammetry. It was established that introducing of TPPS increase the redox activity of PPy films especially at negative potentials where movement of cations is more probable. In some experiments iron ions were introduced into porphyrin to produce redox active centre. Electrochemical properties of such polymer were different from PPy doped with TPPS but no sharp maxima specific to Fe(III)/Fe(II) transition were observed. It was supposed that redox centre of metalloporphyrin is partly isolated. Nevertheless PPy films doped with metalloporphyrins have good electrocatalytic activity for reduction of molecular oxygen. The electropolymerized metalloporphyrin films also appear to be powerful new analytical tools, especially for biosensors.

SUPEROKSIIDIOONI ELEKTROKEEMILISEST DETEKTEERIMISEST

K. Tammeveski, T. Tenno

Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Superoksiidioon, O_2^- , moodustub molekulaarse hapniku üheelektronilisel redutseerumisel nii elektroodi pinnal kui ka bioloogilistes süsteemides. Viimastel aastatel on O_2^- -radikaali toimega seostatud mitmete patoloogiliste protsesside esinemist. Seetõttu on superoksiidiooni sisalduse määramine eriti oluline just kliinilistel mõõtmistel. Superoksiidiooni detekteerimiseks saab kasutada mitmeid meetodeid (EPR, spektrofotomeetria, kemoluminesents), kuid elektrokeemilisel meetodil on teatud eeliseid eelkõige võimaliku *in vivo* mõõtmistel kasutamise seisukohast. Elektrokeemiline meetod põhineb O_2^- reaktsioonil tsütokroom c-ga modifitseeritud elektroodil [1].

Käesolevas töös kasutati kolme modifikaatorit tsütokroom c immobiliseerimiseks kuldelektroodile: a) N-atsetüültsüsteiin, b) 3,3'-ditiobis(suktsiinimidüülpropionaat) - (DSP) ja c) 3,3'-ditiobis(sulfosuktsiinimidüülpropionaat) - (DTSSP).

Saadud elektroodide elektrokeemilist käitumist uuriti tsüklilise voltamperomeetria ja elektrokeemilise impedantsi meetoditega. Tsüklilistel voltamperogrammidel esines tsütokroom c oksüdeerimis- ja redutseerumispiik, mis viitab vahetule elektronide ülekandele elektroodi ja pinnal oleva proteiini vahel. Impedantsi andmete analüüs Nyquisti meetodil näitas laengu ülekandest tingitud komponendi esinemist.

Tsütokroom c-ga modifitseeritud elektroodide superoksiidi-tundlikkuse uurimiseks kasutati keemilist süsteemi ksantiin/ksantiinoksüdaas [2]. Mõõdeti immobiliseeritud tsütokroom c reoksüdeerumisvoolu (elektrood oli polariseeritud +0.1 V vs. Ag/AgCl). Voolu muutuse algatus oli proportsionaalne ksantiinoksüdaasi kontsentratsiooniga ja seetõttu ka superoksiidiooni produktsiooniga. Suurima tundlikkusega oli DTSSP-ga modifitseeritud kuldelektrood.

Uuriti ka superoksiidiooni elektro-keemilist oksüdeerumist aprotoonses keskkonnas (DMSO), milles O_2^- on suhteliselt stabiilne. Tsüklilised voltamperogrammid viitasid kvaasipöörduva protsessi esinemisele, kusjuures piikide potentsiaalide poolsumma vastas täpselt redokspaari O_2/O_2^- tasakaalulisele potentsiaalile. Pöörleva klaassüsinikust ketaselektroodiga mõõdetud O_2^- oksüdeerumiskõveratel esines üks laine, mille piirilise difusioonivoolu ala oli vahemikus -0.4 kuni 0 V vs. SCE.

Kirjandus

1. J. M. Cooper, K. R. Greenough, C. J. McNeil, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **347**, 267.
2. K. Tammeveski, T. Tenno, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 1995, **44**, 156.

ELECTROCHEMICAL DETECTION OF SUPEROXIDE ION

K. Tammeveski, T. Tenno

Institute of Physical Chemistry, University of Tartu

Superoxide ion (O_2^-) is the product of univalent reduction of molecular oxygen, which is formed at the electrode surface as well as in biological systems. In recent years there has been an increasing evidence about the implication of superoxide radical in the pathogenesis of various diseases. Therefore the determination of superoxide is of considerable importance in clinical measurements. Several methods have been used for determining superoxide ion (EPR, spectrophotometry, chemiluminescence), but the electrochemical one is advantageous due to the possible application for *in vivo* measurements. Electrochemical method is based on the reaction of superoxide at cytochrome c modified electrode [1].

In the present work three modifiers were used for the immobilization of cytochrome c at gold electrode: a) N-acetyl-cysteine, b) 3,3'-dithiobis(succinimidylpropionate) - DSP and c) 3,3'-dithiobis(sulfosuccinimidylpropionate) - DTSSP.

The electrochemical behaviour of the obtained electrodes was studied by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The peaks for cytochrome c reduction and oxidation were observed on the cyclic voltammograms, indicating a direct electron transfer between an electrode and surface bound protein. The Nyquist analysis of the impedance data showed the presence of a charge transfer component of electrode impedance.

The superoxide sensitivity of cytochrome c immobilized electrodes was examined using the chemical system xanthine/xanthine oxidase [2]. The current of the cytochrome c oxidation was measured by polarizing the electrode at +0.1 V vs. Ag/AgCl. The initial rate of current change is proportional to the xanthine oxidase concentration and therefore to the O_2^- production. The DTSSP-modified gold electrode showed the greatest response towards superoxide ion.

The electrochemical oxidation of superoxide ion was also studied in aprotic solvent (DMSO) in which O_2^- is fairly stable. The cyclic voltammograms for superoxide ion revealed a quasi-reversible behaviour of O_2^- in DMSO, where the average value of anodic and cathodic peak potentials coincided with the reversible potential of the O_2/O_2^- couple. By employing a rotating glassy carbon disk electrode a single O_2^- oxidation wave was observed on voltammetry curves with a diffusion-limited current plateau in the potential range from -0.4 to 0 V vs. SCE.

References

1. J. M. Cooper, K. R. Greenough, C. J. McNeil, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **347**, 267.
2. K. Tammeveski, T. Tenno, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 1995, **44**, 156.

RESORTSINOOLIREA ÜHENDITE EKSTRAKTSIOON JA KRISTALLISATSIOON

H. Tamvelius, L. Mölder
Keemia Instituut

Ettekandes analüüsitakse nn. põlevkivi alküülresortsinoolide eraldamise ja töötlemise sõlmprotsesside aluseid ning esitatakse uusi andmeid nende ekstraktsiooni ja kristallisatsiooni kohta.

Põlevkivialküülresortsinoolid (AR) on 1,3-benseendiooli vees lahustuvate alküül-derivaatide segu, mis eraldatakse Eesti põlevkivi utteteoste fenoolveest. Nad koosnevad umbes 50 individuaalsest ühendist. Peakomponentideks on 5-metüül-, 5-etiül-, 2,5-dimetüül- ja 4,5-dimetüülresortsinool.

AR mistahes komponendi jaotuskoefitsiendi ekstraktsioonil määrab selle ühendi keemilise potentsiaali ja aktiivsuse võrdsus (Gibbsi partsiaalse liigenergia G^E vahe) tasakaalsetes faasides. Reeglina on resortsinooli derivaatide G^E vees seda suurem, mida lähemal hüdroksüülrühmadele paiknevad substituendid ja mida rohkem on alküülrühmades süsinikuaatomeid. Seevastu orgaanilistes lahustites resortsinooli molekuli alküülimisastme suurenemisel G^E väheneb. Sellest tuleneb, et veest ekstraheeruvad halvemini need AR komponendid, millel on lühemad ja hüdroksüülrühmadest kaugemal paiknevad külghelad. Eelkõige on sellised ühendid resortsinool ja 5-metüülresortsinool.

AR ekstraheeritavus paraneb, kui kasutada seguekstrahente, eriti selliseid, mille üks komponent on autoassotsieeruv.

AR kui keemiliselt loomuselt lähedaste ühendite kristallisatsioonil lahusest tekivad isomorfsed segakristallid, mille saagis ja puhtus tulenevad polükomponentse lahuse ja metastabiilsete kristallide vahelisest termodünaamilisest tasakaalust. Lisandite kristallumist kirjeldab Doerneri – Hoskinsi seadus.

Autorid on koostanud polükomponentse lahuse ja segakristallide vahelist tasakaalu kirjeldava diferentsiaalvõrrandite süsteemi ning töötanud välja protseduuri selle lahendamiseks juhul, kui kristalluva ühendi jaotuskoefitsient on proportsionaalne selle ühendi molekuli liitumise tõenäosusega isomorfse kristalli võrele.

Seda tasakaalu mudelit on kontrollitud AR segudel. On leitud, et teooria ja eksperiment on rahuldavas kooskõlas ning mudel võimaldab prognoosida kristallide koostise ja saagise vahelist sõltuvust.

EXTRACTION AND CRYSTALLIZATION OF RESORCINOL DERIVATIVES

H. Tamvelius, L. Mölder
Institute of Chemistry

The key problems concerning the separation and processing of so-called oil shale alkyl resorcinols are discussed, and new data about their extraction and crystallization presented.

Oil shale alkyl resorcinols (AR) are a mixture of 1,3-benzenediol derivatives obtained from the tar water of oil shale processing. AR consist of about 50 compounds among which 5-methylresorcinol, 2,5-dimethyl- and 4,5-dimethylresorcinols are the main components.

The partition coefficient of any compound is determined by the condition of equality of its chemical potential and activity in equilibrium solvent and water phases (or by the difference of partial Gibbs excess energies G^E in these phases). As a rule, G^E depends on the structure of the molecule of resorcinol derivative. The greater is the number of carbon atoms in the alkyl substituents and the nearer are the substituents to the hydroxyl groups in the aromatic ring, the higher is G^E of a resorcinol derivative in water. On the contrary, in organic solvents more alkylated compounds have lower G^E . Therefore, resorcinol derivatives with short alkyl chains have low extractability with organic solvents from water. First of all, resorcinol and 5-methylresorcinol are such compounds.

The extraction of AR is more exhaustive when a mixed solvent, particularly with an associated component, is used.

By crystallization of AR as a mixture of compounds similar in structure and nature one gets mixed isomorphous crystals which yield and purity depend on the thermodynamic equilibrium between a multicomponent liquid phase and metastable crystals.

The authors propose a system of differential equations describing the equilibrium, and give the sequence for solving this system. The essential assumption is that the partition coefficient of any compound is determined by the probability for molecules of that compound to attach themselves to the lattice.

The mathematical model has been tested on mixtures of resorcinol derivatives. The model calculations were in a good agreement with the experimental data. This procedure can be used to prognosticate the dependence of the composition of mixed crystals on their yield.

POLÜMEERSETE JA BIOLOOGILISTE MEMBRAANIDE GAASI LÄBILASKVUS

Taavo Tenno, A. Maširin

Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Membraanide gaasi läbilaskvuse uurimiseks konstrueeriti spetsiaalne seade - väike konstantse ruumalaga rakk, milles asuv gaas on kontaktis uuritava objekti (polümeerse membraani või bioloogilise koe) välispinnaga. Seadmega saab mõõta gaasi voogu läbi membraani.

Määrati membraani difusioonilised parameetrid. Lähtuti hapniku kontsentratsiooni vähenemisest membraaniga kontaktisolevas rakuruumi osas, mis sõltub polümeerse kile karakteristikutest, temperatuurist ja hapniku kontsentratsioonist teisel pool raku membraani.

Eksperimentaalsete andmete töötlemiseks tuletati matemaatiline mudel, mis võimaldab määrata membraani difusioonilisi parameetreid ja hapnikutarvet. Kuna rakuväline, s.t. teisel pool membraani asuv kekskond võib olla gaasiline või tahke, siis gaasilise komponendi sisaldus väljendati efektiivse kontsentratsiooni kaudu.

Hapniku kontsentratsiooni ajalist muutust membraani pinnaga kontaktis olevas seadme rakus mõõdeti hapnikuanduriga. Mõõtmistulemuste töötlemisel arvestati anduri dünaamilist viga. Meetodit kontrolliti polümeerse membraaniga "MDK-3" (mikropoorne teflon).

Naha hapniku läbilaskvuse määramise üldlevinud meetodiks on nn. "kontaktmeetod" [1], kus hapnikuandur on paigaldatud vahetult membraani pinnale. Selle meetodi puuduseks inimese naha korral tuleb pidada võimalikku naha ärritust kontakteerumisel anduriga, mis mõjutab mõõtmise tulemusi.

Käesolevas töös kasutati inimese naha hapnikutarbe määramiseks "mittekontaktset" meetodit, kus hapnikuandur asus seadme rakus ning anduri ja uuritava objekti pinna vahel ei olnud vahetut kontakti.

Töös saadud tulemused näitasid, et kasutatud meetod on rakendatav nii uuritava objekti välise pinna difusiooniliste parameetrite kui ka uuritava objekti hapnikutarbe määramiseks.

Kirjandus

1. N. J. Evans, N. Rutter, *J. of Pediatrics*, 1986, **108**, 282.

THE GAS PERMEABILITY OF THE POLYMER AND BIOLOGICAL MEMBRANES

Taavo Tenno, A. Maširin

Institute of Physical Chemistry, University of Tartu

To characterise the permeability of gases through the membranes the special device was constructed. The gas flow from the small constant volume of the device through the diffusional membrane was measured. The gaseous mixture in the volume is in contact with external surface of the object under investigation (polymer membrane, biological tissue). The gas flow through the membrane is determined beside the membrane characteristics and temperature also by the gas (oxygen) consumption of the object on the other side of the membrane and gas concentration behind the membrane.

The derived equations can be used by mathematical processing of experimental data by the determination the diffusional characteristics of the external layer (membrane) and also oxygen demand of the object. In general, on the other side of the membrane might be gaseous, liquid or solid phase, therefore by deriving the equations the concept of the effective concentration of the gaseous component has been used.

The change of oxygen concentration by time in the volume of the device being contact with membrane surface is measured by the oxygen sensor. The dynamic error of the oxygen sensor is taken into account. The method was checked by using the polymer membrane "MDK-3" -microporous teflon.

The given method was used by the estimation of the oxygen consumption by the human skin. Beside the contact method [1], where the oxygen sensor is placed immediately on the surface of the membrane. In this case the sensor is enclosed in the device and there is no contact between the sensor and the surface of the examined object. In the case of skin the irritation by the contact method might influence the results of estimation.

The results of this work show that offered method can be used for determination diffusional parameters of the external membrane and also for determination of oxygen demand of the studied object.

References

1. N. J. Evans, N. Rutter, *J. of Pediatrics*, 1986, **108**, 282.

DÜNAAMILISTE PROTSESSIDE MODELLEERIMINE HETEROGEENSETES SÜSTEEMIDES

T. Tenno

Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Käesolevas töös on käsitletud seostatud protsesse heterogeenses süsteemides, milles substraadina osaleb lahustunud komponent. Selliste süsteemide näiteks võib tuua amperomeetrilise membraananduri difusioonilist kaksikkihti, mitmekihilist biosensorit, inimese nahka, reoveepuhastussüsteemi biomassi jm. Kõikidel nimetatud juhtudel lahustunud komponendina võib vaadelda hapnikku. Nendes süsteemides protsesside optimeerimiseks on oluline uurida hapniku jaotumist ning tarbimist heterogeense süsteemi erinevates faasides.

Matemaatilised mudelid uuritavate süsteemide kirjeldamiseks koosnevad tavaliselt võrrandite süsteemist. Kuna anaüütiliste mudelite lahendid kirjeldavad reaalseid protsesse tavaliselt erijuhtudel, siis üldiste lahendite leidmisel ilmneb selliste mudelite piiratus.

Käesolevas töös on matemaatilliste võrrandite lahendamisel kasutatud numbrilist modelleerimist arvutil. Heterogeensete süsteemide modelleerimisel kasutati parameetrite efektiivsete väärtuste kontseptsiooni, s.t. hapniku sisldus oli väljendatud efektiivse kontsentratsiooni kaudu. Nimetatud kontseptsioon võimaldab heterogeense süsteemi komponendi jaotusfunktsiooni väljendada pideva funktsioonina, millel ei ole faaside piirpinnal hüppelisi muutusi.

Ficki teine seadus väljendati kahestaadiumilisena lahustunud komponendi voo ja efektiivse kontsentratsiooni lõplike muutuste kaudu. Saadud segakineetika võrrandid võtavad arvesse gaasilise komponendi (näiteks hapniku) tarvet elektrokeemilises, bioloogilises ja teistes protsessis.

Amperomeetrilise anduri difusioonilise kihi ja bioanduri matemaatiliseks modelleerimiseks arvuti abil kasutati Ficki teise seaduse diskreetset transformatsiooni, mis võimaldab määrata anduri väljundsignaali üleminekufunktsiooni. Mudelit saab kasutada andurite konstrueerimisel ning nende parameetrite optimeerimisel.

MODELLING OF DYNAMIC PROCESSES IN THE HETEROGENEOUS SYSTEMS

T. Tenno

Institute of Physical Chemistry, University of Tartu

The modelling of the conjugated processes in the heterogeneous systems containing dissolved component as substrate is considered. In particular case such systems may be: the double diffusion layer of the amperometric membrane sensor, multilayer biosensor, human skin, the biomass of the waste water cleaning systems etc. The dissolved component as a substrate for all appointed systems can be taken oxygen. The study of the diffusion, distribution and consumption of oxygen in these heterogeneous systems allows us to find optimum conditions for proceeding under investigation processes.

The mathematical models are mainly developed in the analytical form using the system of equations for describing the processes in the systems under investigation. Such models are imposed constraints for a point of view of getting general solutions. In many cases the analytical model can describe the real processes only in particular case. At the present time for the solution of the mathematical equations is used numerical modelling by computers.

By modelling of the processes in the heterogeneous systems the concept of the effective values of the parameters is used e.g. the effective concentration of oxygen. This conception allows us to model the function of distribution of component in the heterogeneous system having no break on the boundary of the phases. The second law of Fick is expressed into two-stage form of finite variations of effective concentration and the flow of dissolved component. The obtained equations of the mixed kinetics are taking account the gas component (e.g. oxygen) consumption by electrochemical, biological and other processes.

On the bases of discrete transformation of the form of the second law of Fick the computer modelling of the diffusion layer of the amperometric gas sensor and biological sensor are implemented. The models allow to determine the transient function of the output signal of the sensor and also its parameters for the stationary conditions. The models would be used for designing the parameters of the sensors and their optimum relation.

NITROSOALKÜÜLRESORTSINOOLID - UUED REAGENDID PÕLEVKIVIFENOOLIDEST

L. Tiikma, I. Johannes
Keemia Instituut

Eesti põlevkivist saadavad fenoolid on unikaalne tooraine, millest võib eraldada kallihinnalise sünteetilise resortsinooli asendajat ning mitmeid resortsinooli alküülderivaate (AR). Senini ei ole AR leidnud küllaldast kvalifitseeritud kasutamist. Nende reaalsed ressursid ületavad praegu eraldatavat ja kasutatavat kogust.

Ettekandes kirjeldatakse uue ainerühma - nitrosoalküül-resortsinoolide saamist AR-st.

Naatriumnitriti ja väävelhappe lisamisel 5-metüülresortsinooli ja 2,5-dimetüülresortsinooli vesilahusele sadenevad vastavalt 2,4-dinitroso-5-metüülresortsinool (I) ja 4-nitroso-2,5-dimetüülresortsinool (II). Eksperimentaalselt määratud optimaalsetel tingimustel on nii I kui ka II saagis üle 90%. Kui lisada nitritit liias, siis nitroosimise saagis langeb, eriti II puhul. Väävelhappe liig saagist ei alanda. Saagis langeb, kui reaktsiooni temperatuur on üle 10 °C, eriti I puhul. Suure nitroosimissoojuse tõttu – 5-metüülresortsinoolil 200(±9) kJ/mol ja 2,5-dimetüülresortsinoolil 109(±5) kJ/mol – peab reaktsioonisegu jahutama.

On määratud:

happelise dissotsiatsiooni konstandid

$$I - 2,4(\pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \text{ ja } 3,3(\pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3,$$

$$II - 3,35(\pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3,$$

molekulaarsete vormide lahustuvused

$$I - 0,91(\pm 0,02) \text{ mol/m}^3,$$

$$II - 1,86(\pm 0,04) \text{ mol/m}^3$$

ja lahustuvuse sõltuvus temperatuurist.

Töö on tehtud ETF granti nr. 1228 toetusel.

NITROSOALKYLRESORCINOLS – NEW REAGENTS FROM OIL SHALE ORIGINATED PHENOLS

L. Tiikma, I. Johannes
Institute of Chemistry

Oil shale originated phenols (AR) are a unique raw material for the extraction of substitutes for high value synthetic resorcinol series phenols. Nevertheless AR have not found the sufficient qualified application yet.

In this report the synthesis of a new class of reagents from AR, nitrosoalkylresorcinols, is described.

In an aqueous solution in presence of sulfuric acid the reaction of sodium nitrite with 5-methylresorcinol results in the precipitation of 2,4-dinitroso-5-methylresorcinol (I) and with 2,5-dimethylresorcinol of 4-nitroso-2,5-dimethylresorcinol (II).

The yield of the nitrosation reactions is above 90% at the optimum conditions found. An excess of sodium nitrite decreases the yield, particularly in the case of II. An excess of sulfuric acid does not affect the yield of the reaction. The yield is depressed by the elevation of temperature over 10 °C, in particular in the case of I.

The high thermal effect of the nitrosation reactions, 200(±9) kJ/mol for I and 109(±5) kJ/mol for II, makes obvious the need for cooling of the reaction mixture.

The following data have been found for I and II:

coefficients of acidic dissociation

$$I - 2.4(\pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \text{ and } 3.3(\pm 0.3) \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3,$$

$$II - 3.35(\pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3,$$

solubility of the molecular forms at 298 °C

$$I - 0.91(\pm 0.02) \text{ mol/m}^3,$$

$$II - 1.86(\pm 0.04) \text{ mol/m}^3$$

and the temperature dependence of solubility.

The study was supported by the Estonian Science Foundation. Grant 1228.

OSOONIMISE, OSOON/UV JA UV/H₂O₂ PROTSESSIDE KASUTAMINE KLOOROFENOOLIDE LAGUNDAMISEKS

M. Trapido, A. Hirvonen¹, J. Veressinina, J. Hentunen¹

Keemia Instituut

¹Kuopio Ülikool

Klorofenoolide laialdane kasutamine võib põhjustada pinnase ja pinnavee reostumist. Neid kasutati puidu immutamiseks, herbitsiidi, insektitsiidi ja fungitsiididena. Arvestades klorofenoolide kõrget toksilisust ja vastupidavust lagunemisele tekkis vajadus reostatud alade taastamiseks, et vältida nende edasist mõju inimeste tervisele ja keskkonnale. Käesoleval ajal on olemas mitmeid klorofenoolide lagundamise tehnoloogiaid. Üheks perspektiivseks võimaluseks nende küllalt raskeltlagunevate ainete lagundamiseks võivad olla lihtsad ja efektiivsed täiustatud oksüdatsiooniprotsessid (sellised nagu osoon/UV-kiirgus, UV/vesinikperoksiid, osoon/vesinikperoksiid).

Laboratoorses tingimustes on uuritud täiustatud oksüdatsiooniprotsesse kuue klorofenooli (4-klorofenool, 2-klorofenool, 2,4-diklorofenool, 2,4,6-triklorofenool, 2,3,4,6-tetraklorofenool, pentaklorofenool) lagundamiseks vesilahustes.

Võrdlusuurimine näitas, et klorofenoolide võib edukalt lagundada kõigi ülalnimetatud meetoditega, kuid traditsiooniline osoonimine kõrge pH juures (üle 8,5) osutus siiski klorofenoolide lagundamise kõige efektiivsemaks meetodiks. Kõigi uuritud meetodite puhul määras tekkinud hüdroksüülradikaalide kontsentratsioon klorofenoolide oksüdatiivse lagundamise efektiivsust.

Tekkinud kloriidide kontsentratsiooni määramine näitas klorofenoolide mineraliseerimist kõigi uuritud protsesside puhul. Täielikku kloreeritud ühendite mineraliseerimist reaalse aja jooksul ei õnnestunud saavutada. Mineralisatsiooni aste ei ületanud 60 protsenti ka klorofenooli täielikul lagunemisel sõltumata pH/oksüdant kombinatsioonist. Vastu ootust, osoonimise ja ultraviolettkiirguse kombinatsioon ei andnud suuremat efekti võrreldes tavalise osoonimisega.

Kõigi uuritud protsessidega kaasnesid osaliselt oksüdeerunud kõrvalained, kuid osoonitud lahuse akuutset toksilisust (*Daphnia magna* test) nad ei suurendanud. Kõigil juhtudel oli saavutatud detoksikatsioon, mis kinnitab täiustatud oksüdatsiooniprotsesside kasutamise perspektiivsust klorofenoolide sisaldavate heitvete töötlemiseks.

OZONATION, OZONE/UV and UV/H₂O₂ TREATMENT FOR DESTRUCTION OF CHLOROPHENOLS

M. Trapido, A. Hirvonen¹, Y. Veressinina, J. Hentunen¹

Institute of Chemistry

¹ *University of Kuopio*

Several soil and ground water contamination cases can be attributed to widely used chlorinated compounds, eg. chlorophenols (CPs). CPs have been used extensively as wood preservatives, herbicides, insecticides and fungicides. Toxicity and persistence of CPs have aroused a public concern to restore contaminated sites to avoid the further risks to the environment. A variety of techniques are nowadays available for treatment of CPs, but the efficiency and simplicity of advanced oxidation processes, such as UV/O₃, UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ have been found to be a promising choice for destruction of these relatively biorefractory compounds. The performance of these processes for degradation of six CPs (4-chlorophenol, 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, 2,3,4,6-tetrachlorophenol and pentachlorophenol) in aqueous media were studied in laboratory reactors.

Comparative study confirmed that CPs can be degraded successfully by all of the methods studied, whilst traditional ozonation at high pH was determined to be the most effective method to treat CPs. In all of the methods studied, the oxidation efficiency is likely to depend mainly on the concentration of hydroxyl radicals produced and being available to degrade CPs.

The chloride ion measurements indicated the mineralization of CPs during all the processes studied, but the total mineralization of the chlorinated structures could not be achieved by reasonable time period. The mineralization degree did not exceed 60 % when CPs were degraded completely in any combination of pH/oxidants. Even the molar absorptivity of CPs is known to be relatively high at UV-region, the combination of UV-radiation with ozone did not accelerate the degradation of CPs further.

The partially oxidized by-products were found to be involved in the oxidation of CPs in all of the treatments. However, the chlorinated intermediates did not appear to increase the acute toxicity of ozonated or O₃/UV treated CPs to *Daphnia magna*. The achieved detoxification of treated compounds support the potential use of advanced oxidation to improve the capacity of conventional biological treatment to remove toxic and poorly biodegradable substances.

PÕLEVKIVITUHKADE REAKTSIOONIVÕIME VÄÄVELDIOKSIIDIGA

A. Trikkel, T. Kaljuvee, R. Kuusik
Tallinna Tehnikaülikool

Põlevkivituhad (PKT) on vaba CaO ja teiste leeliseliste komponentide sisalduse tõttu potentsiaalsed sorbendid suitsugaaside puhastamiseks SO₂-st. Kuivpuhastusprotsessi efektiivsuse määrab aga põhiosas ära sorbendi reaktsioonivõime (aktiivsus) gaasilise SO₂ suhtes.

Käesolevas töös uuriti erinevates tingimustes tekkinud PKT proove:

-kõrgetemperatuurilised tuhad (KT - Balti Elektri jaam (BEJ), tolmpõletus, 1150-1250 °C): koldest, tsüklonist, ülekuumendist;
-madalatemperatuurilised tuhad (MT - Åhlström OY katseseade, retsirkuleeriv keevkihtkolle, tükiline põlevkivi, 800-850 °C): koldest, tsüklonist, sadestuskambrist, kottfiltrist;

ja võimalusi tõstmaks KT tuhade aktiivsust SO₂ sidumisel. Võrdlusmaterjalina kasutati Karinu leiukoha lubjakivi ja BEJ tuhaeraldussüsteemi selitusbasseinide muda-proove. Määrati uuritavate proovide keemiline koostis ning mõningad füüsikalismehhaanilised omadused.

KT tuhade aktiveerimisel kasutati nende jahvatamist, hüdratiseerimist, jahvatamist järgneva hüdratiseerimisega ning märgjahvatamist. Märgjahvatamisel varieeriti lisatava vee kogust lähtudes vee ja proovis sisalduva vaba CaO moolsuhtest segus, hüdratiseerimisel kontaktaega - 0.5 või 24 tundi. Eksperimendid heterogeense interaktsiooni sorbent - SO₂ uurimiseks viidi läbi termogravimeetrilisel seadmel (Q-derivatograaf, MOM, Ungari) isothermilistes tingimustes temperatuuridel 700, 800 ja 950 °C 30 minuti jooksul SO₂ partsiaalrõhul 190 mm Hg. Määrati proovide sidumismahtuvus ja maksimaalne sidumiskiirus SO₂ suhtes.

Tulemused näitasid, et KT tuhad sidusid 700 °C juures viiminutilise kontakti jooksul 11-13 mg SO₂ 100 mg proovi kohta ning SO₂ sidumiskiirus kontakti esimestel sekunditel oli 0.20-0.27 mg SO₂ 1 mg proovi kohta minutis. Proovide eelnev jahvatamine tõstis nende sidumismahtuvust, olenevalt tuha liigist, 17-22% võrra, märgjahvatamine viiekordse vee liiaga 35-55%, pikemaajaline proovide hüdratiseerimine 43-65% ning proovide kombineeritud töötlus 77-92% võrra ehk viimasel juhul 20-26 mg SO₂ 100 mg proovi kohta. Esimese viie minuti jooksul seoti reeglina 70-80% kogu katseaja jooksul seotavast vääveldioksiidist, seejuures temperatuuril 950 °C, olenevalt proovist, 10-45% enam kui 700 °C juures. MT tuhad, olenevalt jällegi tuha liigist, ning eelnevalt kuivatatud settebasseinide mudad sidusid kolm-neli korda enam SO₂ kui eelneva töötluseta KT tuhad ehk 1.6-2 korda enam kui kombineeritud menetlusel töödeldud tuhad.

Seega, varieerides kõrgetemperatuurilisi tuha liike, nende aktiveerimise meetodeid ning sidumiskatsete temperatuuri, osutus võimalikuks tõsta nende poolt gaasifaasist seotava SO₂ kogust kolm korda. MT põlevkivituhad ja settebasseinide mudad aga sidusid 1.6-2 korda enam SO₂ kui parima sidumismahukusega eelnevalt aktiveeritud KT tuhad. Karinu leiukoha lubjakivi sidumismahtuvusest moodustas KT tuhade vastav näitaja 25-30%, mis aktiveerimise käigus tõusis 46-58%-ni.

REACTIVITY OF OIL SHALE ASHES TOWARDS SULPHUR DIOXIDE

A. Trikkel, T. Kaljuvee, R. Kuusik
Tallinn Technical University

Due to the high content of free CaO and other alkali compounds, oil shale ashes are potential sorbents for the deeper removal of SO₂ from flue gases. The efficiency of the dry SO₂ removal method is determined mainly by the reactivity of sorbents towards SO₂.

In this paper different oil shale ashes, formed at different combustion conditions of Estonian oil shale:

-high-temperature ashes (HTA - Baltic Thermal Power Plant (TPP), powdered oil shale, 1150-1250 °C): furnace ash, cyclone ash, superheater ash;
-low-temperature ashes (LTA - Åhlström OY pilot scale boiler, CFBC of lumpy oil shale, 800-850 °C): furnace, cyclone, precipitation chamber and bag filter ashes were under investigation as sorbents for the SO₂ removal. The possibilities of activating the HTA were estimated. In comparison, limestone from Karinu deposit and muds from the sediment ponds of the ash separation system at Baltic TPP were studied. The chemical composition and some physical and mechanical properties of the ashes and muds were determined.

To activate the high-temperature ashes, grinding, hydration, grinding with following hydration and wet grinding (mole ratio of H₂O / free CaO = 5) were used. The hydration was carried out at two different contact times - 0.5 and 24 hours. The experiments for studying the interaction in the system sorbent - SO₂ were carried out using thermogravimetric equipment (Q-derivatograph, MOM, Hungary) in isothermal conditions at 700, 800 and 950 °C during 30 minutes. The SO₂ partial pressure in the SO₂ -air mixture was 190 mm Hg. The SO₂ binding capacity and maximum binding rate were determined.

The results of the experiments confirmed that at 700 °C and 5 minutes contact time the initial HTA bound 11-13 mg SO₂ per 100 mg sample and the SO₂ binding rate at the first seconds of contact was 0.20-0.27 mg/mg sample per min. Grinding of the samples increased the SO₂ binding capacity, depending on the kind of ash, 17-22%; wet grinding 35-55%; long-term (24 h) hydration 43-65% and the combination of grinding and hydration 77-92% that is 20-26 mg SO₂ per 100 mg of sample in the last case. As a rule, in five minutes 70-80% of the total amount of removed SO₂ was bound. At 950 °C, depending on the sample, about 10-45% more SO₂ was bound, than at 700 °C. The LTA and dried muds from the sediment ponds bound three-four times more SO₂ than the initial high-temperature ashes or 1.6-2 times more than samples, activated by grinding with the following hydration.

Consequently, using different HTA, varying their activation methods and experiment temperature, it was possible to increase the amount of bound SO₂ three times. At the same time, the SO₂ binding capacity of LTA and muds from the sediment ponds exceeded the SO₂ binding capacity of the best samples of activated HTA 1.6-2 times. The SO₂ binding capacity of the initial samples of HTA was 25-30% of the capacity of Karinu limestone; activation of the HTA made it possible to increase this value up to 46-58%.

RIIKLIK PROGRAMM LÄÄNEMERE TÖÖNDUSLIKE PUNAVETIKATE UURIMISEKS

K. Truus^a, M. Vaher^a, A. Kollist^a, H. Kukk^b, G. Martin^b

^aKeemia Instituut

^bEesti Mereinstituut

Otsus Kassari lahe vetikavarude 3-aastase uurimisprogrammi (1995-97) finantseerimiseks võeti vastu Riigikogus 23. novembril 1994.a. Programm näeb ette uuringuid kahest aspektist:

- 1) vetikavarude, juurdekasvu ning püügimahtude määramine;
- 2) sobiva tehnoloogia väljatöötamine vastavalt vetikate eripärale ja määratud püügimahtudele.

Vajaduse sellise riikliku tasemega programmi järele tingis ühelt poolt vetikoplasti unikaalsus ja väärtusliku biomassi erakordne maht (seega ka potentsiaalne tulu), teiselt poolt aga suur oht vetikoplasti hävimiseks ebaõige ekspluateerimise tulemusena. Kassari lahes asub tõenäoliselt maailma mahukaim omataoline vetikoplast, mis on Eesti Vabariigi üheks tähtsamaks taastuvaks loodusvaraks.

On oluline, et tehnoloogiline väljatöötlus toimuks aastase juurdekasvu määra ja sellest tulenevaid norme arvestades vastavuses vetikakoosluste suure tundlikkusega tasakaalu rikkumiste suhtes meie laiuskraadidel. Just nende printsiipide eiramise tõttu on kahe viimase kümnendi jooksul hävinud kaks ulatuslikku (ja sarnase koostisega) vetikoplasti Läänemeres: 1970.-tel aastatel Taanis (Kattegati väinas) ja 1980.-tel aastatel Poolas (Pucki lahes).

Varempublitseeritud andmetega võrreldes on ka Kassari lahe vetikoplasti pindala ja summaarne biomass mõnevõrra vähenenud. 1995.a. suvel esines kinnitumata punavetikakooslus *Furcellaria lumbricalis* - *Coccotylus truncatus* 130 km² suurusel alal, keskmine toor-biomass moodustas ~ 900 g/m². Vetikad kasvavad lahes kuni 8 m sügavusel ja nende bioproduksioon on suhteliselt madal: alla 0,3 mg C* g⁻¹h⁻¹.

Vetikad sisaldavad sulfateeritud galaktaane, spetsiifilisi polüsahhariide (nn. karaginaane), mida muud tüüpi looduslikus materjalis ei leidu. Keemilis-tehnoloogilised uurimused programmi täitmise esimesel aastal on näidanud, et vetikaliigi *Furcellaria lumbricalis* kasvatamise ökonoomse ja loodushoidliku tehnoloogia väljatöötamine on otstarbekas ja reaalne. ¹³C-TMR-spektroskoopilised ja gaasvedelik-kromatograafilised uurimused annavad tunnistust heade geelistumisomadustega struktuuride tekkest vetika-polüsahhariidide leelismodifitseerimisel.

Vetikagalaktaanid on laialdaselt kasutatavad toiduainetetööstuses väärtuslike looduslike geelistuvate ja tihkestavate materjalidena, näit. jogurtites, pudingites jt. püdelates toidusegudes ning marmelaadis jt. kondiitritoodetes.

STATE PROGRAMME FOR THE RESEARCH OF RED ALGAE RESOURCES OF INDUSTRIAL IMPORTANCE (THE BALTIC SEA, ESTONIA)

K. Truus^a, M. Vaher^a, A. Kollist^a, H. Kukk^b, G. Martin^b

^a*Institute of Chemistry, Ministry of Education, Estonian Republic*

^b*Marine Institute of Estonia*

A decision for the financial support of Research programme (3 years, 1995-97) of algal resources of Kassari Bay was accepted in 23 November 1994 in the Riigikogu (Estonian Parliament). The programme foresees the study from two seepoints:

- 1) determination of algal resources, its annual increment and catching size (Marine Institute);
- 2) elaboration of suitable technology according to specificity of seaweeds and catching extent determined (Institute of Chemistry).

Requirement for such programme of state level was conditioned by the uniqueness of the algal stratum and the extraordinary capacity of valuable biomass (and therefore, the potential profit) on the one hand and especially by great danger of wreck of algal stratum on the other. Probably, it is the world's most capacious algal stratum like itself in Kassari Bay being relevant restoring natural resource of Estonia.

It is essential that the technological elaboration would proceed taking into consideration the annual increment and catching standard, respectively to great sensibility of algal communities to spoiling ecological balance at our latitudes. Just because of taking no notice of these principles, two analogical algal strata are destroyed during the last two decades in the Baltic Sea: in Denmark (in Kattegat) in 1970's and in Poland (in Bay of Puck) in 1980's.

In comparison with the data published earlier, the area and summary biomass of algal stratum in Kassari Bay are became somewhat smaller too. In summer 1995, the unattached community of red seaweeds *Furcellaria lumbricalis* - *Coccolytus truncatus* occurs on the area of 130 square kilometres with the average wet biomass of 900 g/m². Algae grow in the bay as deep as 8 m and their bioproductivity is relatively low: below 0.3 mg C* g⁻¹ h⁻¹.

The algae contain sulfated galactans - specific polysaccharides (*carrageenans*) occurring nowhere else in Nature. Chemical and processing investigations in the first year of fulfilling the Programme have pointed out that elaboration of economical and nature-preserving technology is expedient and feasible. ¹³C-NMR and g.l.c. study attest the formation of structures alkali modified having good gelling properties.

Red algal galactans are widely usable in food industry as a valuable natural gelling and thickening agents (in yogurts, puddings and elsewhere in semiliquid food mixtures, in confectionery as candied fruit jelly, etc.).

MIKS MÕJUTAB ULTRAHELI HOMOGEENSEID HETEROLÜÜTILISI REAKTSIOONE?

A. Tuulmets

Orgaanilise keemia instituut, Tartu Ülikool

Teatavasti ultraheli suurendab paljude keemiliste reaktsioonide kiirust. Sonikeerimise toimimismoodus heterogeensetele protsessidele näib olevat praeguseks hästi arusaadav samuti kui homolüütiliste protsesside soodustamine ultraheliga vabade radikaalide genereerimise teel reaktsioonikeskkonnas. Ometi on homogeen- sete heterolüütiliste reaktsioonide kiirenemine, juhul kui ei toimu üleminekut vabaradikaalsele mehhanismile, jäänud lahendust ootavaks mõistatuseks sonokeemias.

Ultraheli mõju paljudele sellistele reaktsioonidele on seletatav reageerivate osakeste eelsolvatatsiooni häiritusega, mis leiab aset kas kavitatsioonilise kollapsi äärmuslikes tingimustes või rektifitseeriva difusiooni tulemusena kavitatsioonimulli kasvamise kestel. Tõenäoliselt toimivad mõlemad mehhanismid. Järelikult peavad li- gandivahetuse reaktsioonid, solvolüüsid jms. binaarsetes solventides olema kõige tundlikumad ultraheli toimele.

Sonikeerimise tegelik efekt sõltub peale teiste faktorite nn. sonokeemilise reaktori efektiivselt integraalsest ruumalast reaktsioonisegus. Lihtsaimad mudelid üksik- reaktori reaktsiooni ruumala arvutamiseks annavad rahuldavalt ühtelangevaid tule- musi, kuid pole olemas täpset moodust, et arvutada kollapseeervate mullide hulka ruumalaühikus ajaühiku kohta. Mõned olemasolevad kaudsed määramised annavad ilmselt allahinnatud väärtusi.

Kui sonokeemilise reaktori efektiivne integraalne ruumala moodustab 1/1000 osa kogu reaktsioonisegust, vastab 2-10-kordne sonokeemiline kiirendus tegelikule kiiruse kasvule 10^3 - 10^4 korda, mis on vastavuses teadaolevate solvendiefektidega. Eelnevast arutelust järeldub möödapääsmatult, et on olemas sonokeemiline aeglustusefekt, kuid tavalistes eksperimendingimustes on seda vaevalt võimalik täheldada. Sellegipoolest, sonokeemilise efekti puudumist homogeen- se reaktsiooni korral tuleb üksikasjaliselt analüüsida niisugusest vaatekohast lähtudes.

WHY DOES ULTRASOUND INFLUENCE HOMOGENEOUS HETEROLYTIC REACTIONS?

A. Tuulmets

Institute of Organic Chemistry, University of Tartu

Ultrasound is known to enhance the rates of many chemical reactions. The nature of the sonication effect on heterogeneous processes seems to be well understood by now as well as the promotion of homolytic processes by ultrasound through the generation of free radicals in the reaction medium. However, the acceleration of homogeneous heterolytic reactions not switched to a free radical pathway has remained a challenging puzzle for sonochemistry.

The effect of ultrasound on a large number of such reactions can be explained by the perturbation of preferential solvation of reacting particles that takes place either under extreme conditions at cavitation collapse or as a result of rectified diffusion during the growth of the cavitation bubble. Most probably both mechanisms are effective. Consequently, ligand exchange reactions, solvolyses, etc. in binary solvents must be the most sensitive to sonication.

The actual effect of sonication depends, among other factors, on the effective integral volume of the sonochemical reactor in the reaction mixture. Different simple models for calculation of the volume of the reaction zone of a single reactor lead to satisfactorily coinciding results. However, there is no precise way of calculating the number of bubbles collapsing per unit time per unit volume. Some indirect determinations have obviously led to underestimated values.

If the effective integral volume of a sonochemical reactor constitutes a 1/1000 part of the total reaction mixture, the sonochemical acceleration by 2-10 times corresponds to the actual rate enhancement by factors of 10^3 - 10^4 , respectively, which is compatible with the known solvent effects. It follows inevitably from the reasonings above that a sonochemical retardation effect must exist, however, it can hardly be observed under usual experimental conditions. Nevertheless, experimental facts of the absence of sonochemical effect on homogeneous reactions should be particularly considered from this viewpoint.

Cd²⁺ JA Mn²⁺ SIDUMINE VESILAHUSTEST SÜNTEETILISTE FLUORKARBONAATAPATIITIDEGA

K. Tõnsuaadu, M. Peld, M. Veiderma, V. Bender*

Tallinna Tehnikaülikool, Keemiainstituut

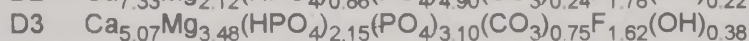
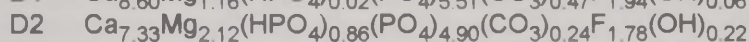
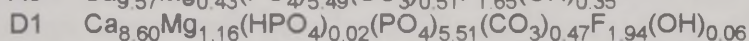
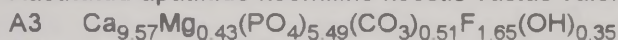
*Tallinna Tehnikaülikool, Füüsikainstituut

Toksiliste metallide sidujatena lahustest on apatiitidest uuritud peamiselt hüdroksüapatiite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Metalliooni-ionide sidumine toimub eelkõigeioonvahetuse tulemusena apatiidi kristallvõre kaltsiumioonidega. Asendustega apatiidi sidumise võime peaks kristallvõre defektsuse suurenemise tagajärjel kasvama.

Käesolevas töös uuriti üheaegsete kation- ja aniooniasendustega apatiitide - Mg-asendusega fluorkarbonaatapatiitide (FCAp), Cd²⁺ ja Mn²⁺ ionide sidumise võime met vesilahustest.

Apatiidid sadestati erineva Ca²⁺, Mg²⁺ ja CO₃²⁻ sisaldusega lahustest (pH=9) temperatuuril 80 °C [1]. Proovide analüüsiks kasutati IP-spektroskoopiat, röntgen-difraktsiooni, keemilist analüüsi ning eripinna määramist. Apatiitide Cd²⁺ ja Mn²⁺ sidumist uuriti vesilahustes (pH=5) toatemperatuuril loksutamisel 0,5-105 h jooksul.

Kasutatud apatiitide keemiline koostis vastas valemitele:



Eripind oli vahemikus 35-180 m²/g.

Kaltsiumfluorkarbonaatapatiidis (CaFCAp) A3 saadi Cd ja Mn sisalduseks vastavalt 0.03 ja 0.01 mooli 1 mooli Ca kohta (3.8 mg Cd; 0.5 mg Mn / 100 mg FCAp). Mg-asendusega apatiitides (CaMgFCAp) D1 ja D2 (Mg/Ca<0.3) ulatus Cd ja Mn sidumine 0.26 ja 0.16 moolini 1 mooli Ca kohta (18.0 mg Cd; 5.7 mg Mn / 100 mg FCAp). Suurema Mg-sisaldusega apatiidi D3 korral (Mg/Ca=0.69) olid moolsuhted Cd/Ca=1.35 ja Mn/Ca=2.26 (44.5 mg Cd; 31.0 mg Mn / 100 mg FCAp).

Analüüsitud tulemuste põhjal võib oletada, et Cd²⁺ sidumine toimub peamiseltioonvahetuse tulemusena apatiidi koostisse kuuluvate kationidega, sealjuures eelistatult Mg²⁺ ionidega. Mn²⁺ korral on apatiidist lahusesse läinud kationide hulk suurem kui seotud Mn²⁺ ionide hulk, kuigi apatiidi struktuur säilib.

Suure Mg-sisaldusega CaMgFCAp-s toimub Mn²⁺ ja Cd²⁺ sidumine ka lahustumis-sadenemisprotsesside tulemusena, mille tagajärjel tekivad apatiidi kõrvale uued tahked faasid.

Kirjandus

1. K. Tõnsuaadu, M. Peld, T. Leskelä, R. Mannonen, L. Niinistö, M. Veiderma. *Thermochim. Acta*, 1995, **256**, 55-65

REMOVAL OF Cd²⁺ AND Mn²⁺ IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY FLUORCARBONATE APATITES

K. Tõnsuaadu, M. Peld, M. Veiderma, V. Bender*

Tallinn Technical University, Institute of Chemistry

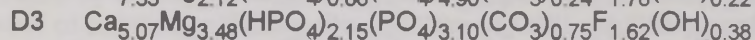
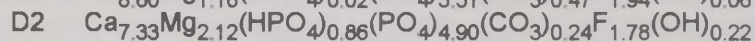
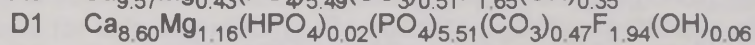
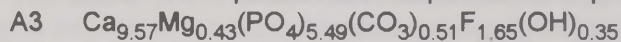
*Tallinn Technical University, Institute of Physics

Hydroxyapatites Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ have been studied as materials for removal of toxic metals from solutions. The metal ions are sorbed mainly by an ion exchange process which involves Ca²⁺ ions of the apatite. The removal ability of apatite should increase with the weakening of the crystal structure.

The present study deals with the removal capacity of Mg-substituted fluorcarbonateapatites (FCAp) for Cd²⁺ and Mn²⁺ ions from aqueous solutions.

The apatites were synthesized by precipitation from the solutions with various CO₃²⁻ and Mg²⁺ ion concentrations at 80 °C (pH=9) [1]. The samples were characterized by chemical, XRD, IR and BET analyses. The removal characteristics of apatite for Cd²⁺ and Mn²⁺ were examined in aqueous solutions (pH=5) by using a batch method at room temperature.

The chemical composition of the apatites corresponds to the formulas:



The specific areas of the samples were in the range 35-180 m²/g.

The content of Cd and Mn established in CaFCAp A3 was 0.03 mole of Cd and 0.01 mole of Mn per 1 mole of Ca (3.8 mg Cd and 0.5 mg Mn per 100 mg Ap). The binding capability of Mg-substituted FCAp D1 and D2 (Mg/Ca<0.3) was 0.26 mole Cd and 0.16 mole Mn per 1 mole of Ca (18.0 mg Cd and 5.7 mg Mn per 100 mg Ap). In the case of CaMgFCAp D3 with a higher content of Mg (Mg/Ca=0.69) the mole ratios Cd/Ca=1.35 and Mn/Ca=2.26 in the solid were obtained (44.5 mg Cd and 31.0 mg Mn per 100 mg Ap).

The results allow us to state that the sorption of Cd²⁺ proceeds mainly by ion exchange process of Ca²⁺ and in particular of Mg²⁺ ions of the apatite. In the case of Mn²⁺ the amount of cations transferred from the apatite into the solution was higher than the amount of the sorbed Mn²⁺ ions, although the structure of apatite was remained.

The sorption of Mn²⁺ and Cd²⁺ on CaMgFCAp with high Mg-content occurs also by a dissolution-precipitation process, which leads to formation of a mixture of apatite and the new phases.

Reference

1. K. Tõnsuaadu, M. Peld, T. Leskelä, R. Mannonen, L. Niinistö, M. Veiderma. *Thermochim. Acta*, 1995, **256**, 55-65

UUS MEETOD ATP ANALOOGIDE SAAMISEKS

A. Uri

Keemilise füüsika instituut, Tartu Ülikool

Rakusisesed nukleotiidid etendavad olulist osa energia metabolismil, nukleiinhapete sünteesil ja ensüümide regulatsioonil. Viimastel aastatel on üldist tunnustust leidnud seisukoht, et rakuvälised nukleotiidid mõjutavad oluliselt ka paljusid kudedes ja rakkudes toimuvaid protsesse P_2 -tüüpi purinotseptorite kaudu. Kahjuks on seni leitud vähe kõrge afiinsusega ligande nii P_2 -retseptoritele kui ka vastavatele ensüümsüsteemidele, seda osalt ka tänu olulistele raskustele nukleosiidtrifosfaatide sünteesil ja puhastamisel.

Lähtudes eelnevast konstrueeriti ja sünteesiti uudne klass adenosinotriifosfaadi (ATP) analooge, milles ATP fosfaatrühmad olid asendatud aminohapete või lühikeste peptiididega, millede ehitus erines suuruse, hüdrofoobsuse ja laengu poolest, ning mis olid mõeldud struktuur-aktiivsussõltuvuste selgitamiseks. Uued ühendid on peptiidide ja adosiin 5'-karboksüülhappe konjugaadid. Seejuures valmistati peptiidahel ja sellega liideti adosiin-5'-karboksüülhappe Wang-tüüpi polüstüreenil tahkel kandjal kasutades tavapäraselt Fmoc tahke faasi peptiidsünteesi (TFPS). Sünteesisaaduste puhastamiseks kasutatud kõrgefektiivse vedelikkromatograafia meetodid (pöördfaas- ja ioonvahetuschromatograafia) võimaldasid saada üle 98% puhtusega aineid. Uute ainete ehitus tõestati mass-spektroskoopia ning 1H ja ^{13}C tuumaresonantspektroskoopia meetoditega.

Mõned uutest konjugaatidest on näidanud aktiivsust P_2 -purinotseptoriga süsteemides. Aktiivsust omavates ATP analoogides, näiteks adosiin-5'-karboksüülhappe tri- ja tetra-aspartaatderivaatides, on kõrge negatiivne laeng kontsentreeritud sarnaselt ATP-le väiksesse ruumi adosiinosa lähedal. Siiski on need ühendid ATP-le lähedased vaid üldise laengu poolest, kuid laengute ruumiline paigutus on ilmselt oluliselt erinev. Samas on peptiidosa ühendatud adosiiniga amiidrühma kaudu, mis ei lisa konjugaati uusi kiraalsuse tsentreid või positiivseid laenguid ja on keemiliselt (hüdrolüütiliselt) väga stabiilne. Konjugaatide keemiline stabiilsus loob võimaluse kasutada tootlikku TFPS meetodit koos nukleosiidide modifitseerimise meetoditega suure hulga uudsete ATP analoogide sünteesimiseks nii eraldi puhaste ainetena kui ka nende ekvimolaarsete segudena, kogumitena, mida on võimalik katsetada bioloogilise (farmakoloogilise) aktiivsuse suhtes.

A NEW METHOD FOR DESIGN AND SYNTHESIS OF ATP ANALOGUES

A. Uri

Institute of Chemical Physics, University of Tartu

Intracellular nucleotides play fundamental and ubiquitous roles in energy metabolism, nucleic acid synthesis, and enzyme regulation. There is now widespread appreciation that extracellular nucleotides also exert significant biological actions on many tissues and cells through P₂-purinoceptors. Up to the present the development of ligands for P₂-receptors and also for relevant enzyme systems has given few active compounds, at least in part due to the difficulties in the chemical synthesis and purification of nucleoside triphosphates.

So a novel class of ATP analogues was designed and synthesized where the phosphate groups of ATP were replaced by amino acids or short peptides diversified with respect to their size, hydrophobicity and charge, in order to determine structure-activity relationships. New compounds were conjugates of peptides and adenosine 5'-carboxylic acid. The peptide chain was assembled and adenosine 5'-carboxylic acid attached to it on a Wang-type polystyrene resin by using conventional FMOC solid phase peptide synthesis (SPPS). High performance liquid chromatography methods (reversed phase and ion exchange chromatographies) used for purification of the products yielded compounds with > 98% purity. The structures of the synthesized compounds were verified with the help of time of flight mass spectrometry and ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy.

Some of the conjugates have shown activity with P₂- purinoceptor systems. In these active ATP analogues, e.g. tri- and tetra-aspartate derivatives of adenosine 5'-carboxylic acid, high negative charge is concentrated in a small volume close to the adenosine part of the molecule. So the structures of the new compounds show similarities with ATP in overall charge but the spatial arrangement of the charges is likely to be very different. The peptide part of the molecule is connected to the adenosine part via an amide group which introduces no additional chirality centers or positive charges and is chemically (hydrolytically) very stable. The chemical stability of the new conjugates makes it possible to use the productive SPPS method together with nucleoside modification methods to generate great numbers of novel ATP analogues as pure compounds or in the form of their equimolar mixtures, "chemical libraries", that can be further tested for biological (pharmacological) activity.

GEELISTUVAD GALAKTAANID KASSARI LAHE VETIKAPLASTIST

M. Vaher^a, K. Truus^a, R. Mahlapuu^b, T. Pehk^c, A. Kollist^a

^a Keemia Instituut

^b Tartu Ülikool

^c Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut

Hiiumaa ja Saaremaa vahelises Kassari lahes paikneb ulatuslik punavetikakoosus, mis sisaldab läbipõimunult kahte liiki *Furcellaria lumbricalis* ja *Coccotylus truncatus*. Tehnoloogilisest seisukohast on need Euroopa, tõenäoliselt ka kogu maailma suurimad sedatüüpi vetikavarud (toor-biomassiga ≈ 115 tuhat tonni), mis on põhimõtteliselt kasutatavad geelistuvate karraginaani-tüüpi galaktaanide tootmiseks.

Vetikaliigi *Furcellaria lumbricalis* ulatuslikule kasutuselevõtule on takistuseks nendest vetikatest eraldatud *natiivsete* polüsahhariidide madal geelistumisvõime. Seniste kirjandusandmete põhjal ei sisalda need vetikad ka struktuuriühikuid, mis oleksid geelitugevuse tõstmise eesmärgil leeliseliselt modifitseeritavad (selleks peaks galaktoosüklite 6.asend olema sulfateeritud, 3.asendi hüdroksüülrühm aga vaba).

Meie uurimused näitavad, et sellised struktuurid Kassari lahe vetika-polüsahhariidides siiski esinevad. Ka osutus vetikatest *Furcellaria lumbricalis* ekstraheeritud galaktaansegu (nn. furtsellaraani) monosahhariidkoostis varem-kirjeldatust tunduvalt keerulisemaks (peamised komponendid on galaktoos, 3,6-anhüdrogalaktoos ja selle 6. ning 2. asendis metoksüleeritud derivaadid, ksüloos jmt.).

Leelismodifitseerimise käigus tõuseb selle furtsellaraani geelitugevus tunduvalt: olenevalt leelise kontsentratsioonist, töötamise ajast, vetikate kasvukohast ja vormist kuni 10 korda. Otstarbekas on modifitseerimine läbi viia kaaliumhüdroksiidiga madalal kontsentratsioonil (0,1 ... 0,16 M KOH) juba vetika-polüsahhariidide eraldamise (ekstraktsiooni) käigus.

Ekstraktsioon kaaliumhüdroksiidi lahusega tõstab (vesiekstraktsiooniga võrreldes) ka furtsellaraani saagist ning loob karraginaanide geelistumiseks soodsa ioonkeskkonna. ¹³C-TMR-spektrid annavad tunnistust peaaegu ideaalse kapp-struktuuri tekkest.

Teises vetikoplasti moodustavas liigis *Coccotylus truncatus* sisalduvad ioota-karraginaani tüüpi viskoossed galaktaanid, mis pole leeliseliselt modifitseeritavad, kuid kaaliumhüdroksiidi lisand soodustab siingi polüsahhariidide ekstraktsiooni.

Mõlema vetikaliigi galaktaanid on alasulfateeritud (väävlisisaldus $\approx 50\%$ stöhhiomeetrisest) ning nad on kasutatavad paljudes toiduainetetööstuse harudes.

GELLING GALACTANS FROM THE ALGAL STRATUM OF KASSARI BAY (THE BALTIC SEA, ESTONIA)

M. Vaher^a, K. Truus^a, R. Mahlapuu^b, T. Pehk^c, A. Kollist^a

^a *Institute of Chemistry*

^b *University of Tartu*

^c *Institute of Chemical and Biological Physics*

There are an extensive community of red algae consisting of two main species *Furcellaria lumbricalis* and *Coccotylus truncatus*, intertwined with each other, in the Kassari Bay between the Hiiumaa and Saaremaa islands. From the technological point of view, there are the greatest algae resources of such a type (with the wet biomass of ca 115 thousand tons) in Europe and probably of the world. In principle, these seaweeds can be used for industrial production of gel-forming algal galactans.

An obstacle for the wide use of alga species *Furcellaria lumbricalis* is a low gelling ability of these *native* algal polysaccharides. According to former literature data, these galactans do not contain also structural units capable for alkali modification (galactose cycles: pos. 6 sulphated, free OH-group in pos. 3) causing a gel strength increase.

After all, our study shows that such a structures occur in algal polysaccharides from Kassari Bay stratum. Also appears that the monosaccharide content of the galactan mixture (furcellaran) extracted from the algae *Furcellaria lumbricalis* is essentially more complicated than described earlier; its main components are galactose, 3,6-anhydrogalactose and its 6-O-methyl- and 2-O-methyl derivatives, xylose etc.

As a result of alkaline modification, the gel strength of the furcellaran increases considerably: up to 10 times depending on alkali concentration, processing time, growing place and form of the algae. It is expedient to modify the furcellaran by potassium hydroxide of low concentration (0.1 ... 0.16 M KOH, in water) in course of polysaccharides isolation (extraction from the seaweeds).

Extraction by potassium hydroxide solution increases (in comparison with water extraction) also the yield of furcellaran and creates a favourable ion ambience for gel-forming of such a carrageenan-type galactans. ¹³C-NMR spectra demonstrate the formation of nearly ideal kappa-structure.

The other alga species forming the stratum, *Coccotylus truncatus* contains viscous galactans of iota-carrageenan type. These polysaccharides cannot be modified by alkali but addition of potassium hydroxide promotes the extraction of these galactans too. The sulfur content for the both galactan types is nearly half from the stoichiometric one and the polysaccharides are usable for various branches of food industry.

KRAANIVEE ELEKTROKEEMILINE TÖÖTLEMINE

P. Vares, J. Tamm

Füüsikalise keemia instituut, Tartu Ülikool

Vee ja vesilahuste elektrokeemiline töötlemine põhjustab nende keemiliste ja füüsikaliste omaduste olulisi muutusi. Vee elektrokeemiline töötlemine võimaldab märgatavalt vähendada kaltsium- ja magneesiumioonide sisaldust - vähendada vee karedust, valmistada desinfitseerivate omadustega lahuseid, puhastada tehnoloogilist heitvett mõningatest saasteainetest.

Vee elektrolüüsil on põhilisteks protsessideks katoodil vesiniku eraldumine ja hüdroksüülionide teke ning anoodil hapniku eraldumine ja vesinikioonide teke. pH katoodiruumis põhjustab kaltsiumi- ja magneesiumioonide sadenemise karbonaatidena, hüdroksiididena või hüdroksokarbonaatidena. Samuti väheneb raua ja raskmetallide sisaldus. Kui kloriidioonide sisaldus vees pole väga väike, toimub anoodil ka kloori ja teiste oksüdeerivate omadustega ainete teke.

Mõõtmised teostati vertikaalses diafragma varustatud elektrolüüseris, millest voolas läbi töödeldav vesi. Anood oli valmistatud ruteenium-oksiidiga modifitseeritud titaanist, katood roostevaba terasest. Mõõtmistel varieeriti lahuse elektrolüüserist läbivoolamise kiirust, elektrolüüsivoolu tugevust ja lahuse koostist. Mõõdeti lahuste pH ja redokspotentsiaali väärtus ning määrati mõnede ionide sisaldus vees enne ja pärast elektrokeemilist töötlemist.

Kui kulutada elektrolüüsil 10-20 kWh elektrienergiat 1 m³ vee kohta, väheneb kaltsiumsoolade sisaldus katoodselt töödeldud vees 2 %-ni võrreldes nende hulgaga lähtevees. Magneesiumsoolade kontsentratsiooni vähenemine on tunduvalt väiksem, mis on seletatav sadenevate ühendite suurema lahustuvusega. Mõnevõrra ootamatu oli kaltsium- ja magneesiumioonide kontsentratsiooni oluline vähenemine anoodselt töödeldud vees. See on nähtavasti seotud katioonide migratsiooniga elektrivälja toimel anoodiruumist katoodiruumi elektrolüüsi käigus.

Elektrolüüsi tulemusena anoodselt töödeldud vee pH väheneb ja redokspotentsiaali väärtus kasvab. Kui elektrolüüsiks kulutatud elektrilaeng ületab 500 C/dm³ väheneb pH 1,5 - 2,5 ja redokspotentsiaal kasvab umbes 1,2 V. Oksüdeerivate osakeste üldkontsentratsioon anoodselt töödeldud vees ulatus 0,2 mol/dm³ ehk 7 g/dm³ arvestatuna vabale kloorile. Selliselt töödeldud vett võib edukalt kasutada desinfitseerimis-, steriliseerimis- ja pesemisvahendina meditsiinis ja mitmetes teistes teaduse ja tehnika valdkondades.

THE ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF TAP WATER

P. Vares, J. Tamm

Institute of Physical Chemistry, University of Tartu

The electrochemical treatment of water causes essential changes in chemical and physical properties of water and water solutions. The electrolysis of water makes possible to decrease considerably the level of calcium and magnesium ions - to reduce the hardness of water, to prepare disinfective solutions, to purify technological wastewater from some waste products.

Evaluation of hydrogen and generation of hydroxyl-ions on the cathode and evaluation of oxygen and generation of hydrogen ions on the anode are the main processes, when a direct current is passed through the water. The rise of pH in cathode compartment causes the precipitation of calcium and magnesium ions as carbonates, hydroxides or hydroxo-carbonates. The content of iron and heavy metals also decreases. If the content of chloride ions in water is not very small the evaluation of chlorine and generation of other oxidizing agents in considerable amounts is established on the anode.

The measurements were carried out in flow cell with the diaphragm. The anode was manufactured from titan modified with ruthenium oxide and the cathode was manufactured from stainless steel. The flow rate of the electrolyte, the current density and the composition of the solution were varied during this study. The value of pH and redoxpotential and concentration of some ions in water before and after electrolysis were determined.

The concentration of calcium salts in electrolyte reduces to the level no more than 2 % compared to untreated water, when 10-20 kWh electric energy is used for electrochemical treatment of 1 m³ water, but the fall of content of magnesium salts was essentially less. A little surprising is essential decrease of the content of calcium and magnesium ions in the water of anode compartment. This phenomenon is probably connected with migration of cations from anode to cathode compartment during electrolysis.

The value of the pH of the water in anode compartment decreases and redoxpotential increases during electrolysis. If the charge passed the cell exceed 500 C/dm³ pH dropped down to 1,5-2,5 and redoxpotential rised to about 1,2 V. The total concentration of oxydizin particles in the treated water was up to 0,2 mol/dm³ or 7 g/dm³ of molecular chlorine.

Such water may be successfully used as a disinfective, sterilizing and washing agent in medicine and several other branches of science and industry.

PÕHJA-EUROOPA FLUORHÜDROKSÜAPATIIDID

M. Veiderma, R. Knubovets*, K. Tõnsuaadu

Tallinna Tehnikaülikool, Keemiainstituut

*Iisraeli Avatud Ülikool

Kiruna (Rootsi), Siilinjärvi (Soome) ja Kovdori (Karjala) maardlate apatiidid kujutavad endast fluorhüdroksüapatiiti $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{2-n}(\text{OH})_n$, milles $n=0.5-1.5$. Nende koostise ja struktuuri uurimiseks ja võrdlemiseks Koola fluorapatiidiga kasutati röntgendifraktsiooni, IP-spektroskoopia, keemilise- ja termilise analüüsi meetodeid.

Uuritud fluorhüdroksüapatiitide röntgenogrammid on tüüpilised apatiitidele vaid vähete muutustega piikide asendites ja intensiivsuses. Nende kristallvõre parameeter a varieerub piirides 9.384 - 9.403 Å, vähenedes fluori sisalduse kasvuga. Kõrvuti tavaliste PO_4^{3-} -ioonide piikidega nende IP-spektris esinevad veel piigid, mis kuuluvad OH^- -ioonidele kristalli heksagonaalsel teljel, P-O-P sidemetele ja CO_3^{2-} -ioonidele PO_4^{3-} -iooni kohal ja heksagonaalsel teljel (vastavalt B ja A positsioonis). Nende piikide intensiivsus on seda suurem, mida vähem fluori apatiit sisaldab.

Fluorhüdroksüapatiitide kuumutamisel apatiidi struktuur muutub regulaarsemaks ja läheneb fluorapatiidi omale. Seda kinnitab võre parameetri a vähenemine, P-O-P sidemetele ja CO_3^{2-} - ning OH^- -ioonidele kuuluvatele piikide intensiivsuse vähenemine IP-spektris. Seejuures A-positsioonis olevate CO_3^{2-} -ioonide termiline püsivus osutus suuremaks B-positsioonis olevate püsivusest. Kuumutamisel võis toimuda ka CO_3^{2-} -ioonide ümberpaiknemine B positsioonilt A positsioonile. 1350 °C-ni kuumutatud proovides fikseeriti ka $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, mis oli tekkinud apatiidi osalise lagunemise tulemusena.

FLUORHYDROXYAPATITES OF NORTHERN EUROPE

M. Veiderma, R. Knubovets*, K. Tõnsuaadu
Tallinn Technical University, Institute of Chemistry
*Open University of Israel

The apatites of Kiruna (Sweden), Siilinjärvi (Finland) and Kovdor (Karelia) deposits represent fluorhydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{2-n}(\text{OH})_n$ with $n=0.5-1.5$. A precise study of differences in their composition and structure and a comparison with Kola fluorapatite has been carried out by means of XRD, IR, chemical and thermal analyses.

The XRD patterns of the apatites are typically apatitic, with slight shifts in peak positions and intensities. The unit cell parameter varies from 9.403 to 9.384 Å, in accordance with the increase in fluorine content. In IR absorption spectra of the apatites beside typical bands of PO_4^{3-} oscillations, also other bands, belonging to the OH-groups on the hexagonal axis of the crystal, to P-O-P bridge bonds and to CO_3^{2-} groups in the PO_4^{3-} site and on the hexagonal axis (in B and A positions, respectively) were revealed. The intensities of these bands are the higher, the lower the content of fluorine in apatite is.

On calcination of fluorhydroxyapatites a decrease in the cell parameter a and the intensities of the IR spectra bands belonging to P-O-P bonds, CO_3^{2-} and OH^- groups, was established, which indicates that the apatite structure is changing into a more regular fluorapatite structure. The thermal endurance of the CO_3^{2-} groups on A position proved higher than those of on B position, probably their partial relocation from B to A position might happen. In calcined at 1350 °C samples also $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ as a product of partial decomposition of apatite was identified.

MASSIVAHETUSPROTSESSIDE ASTMETEGA MUDELITE LAHENDAMISEST

A. Viiroja

Tallinna Tehnikaülikool

Massivahetusprotsesside kirjeldamisel täielikult segunenud astmete bilansivõrranditega on saadud jakobiaan enamikel juhtudel kolmediagonaalne. Sealjuures on diagonaalide elemendid ruutmaatriksid, millede mõõt sõltub protsessis osalevate komponentide ja faaside arvust ning on minimaalselt neli (kaks komponenti kahes faasis). Tavaliselt on ka kõrvaldiagonaalide maatriksites enamik elemente võrdsed nulliga. Saadud mittelineaarse võrrandisüsteemi lahendamine Newton-tüüpi meetoditega ei ole probleemiks, kui sobilikul viisil maha suruda võimalikud "liiga suured" muutujate muutused iteratsioonidel.

Lahendades optimeerimisülesannet, mille sihifunktsioon sisaldab endas ülalkirjeldatud võrrandisüsteemi lahendit ja mille poole pööratakse tuhandeid kordi, muutub oluliseks lahendusae. Ühekordse lahendi saamiseks enamvähem vastuvõetav CPU aeg peaks olema alla ühe sekundi.

Selle eesmärgi saavutamiseks on võimalik kasutada jakobiaani kolmediagonaalsust ja saada Thomase meetodi maatriksanalooži abil võrrandisüsteemi rida-realt lahendusalgorithm, mis oluliselt vähendab ülesande dimensionaalsust ja lahendusae. Lahendusmeetodeid võrreldi heitvete osoneerimisprotsessi mudelite abil protsessi mõjutavate suuruste hindamisel optimeerimise teel katseandmetest. Vastuvoolu protsessi korral, mis oli jagatud kümneks astmeks, saadi vähemalt kolmekordne, pärioolu protsessi korral sajakordne ajavõit. Mida suurem on protsessis osalevate komponentide arv ja/või mida rohkem astmeid kasutatakse protsessi kirjeldamiseks, seda suurem on suhteline võit lahendusajas.

SOLVING STAGED MASS TRANSFER MODELS

A. Viiroja

Tallinn Technical University

Mostly tridiagonal jacobian is obtained when mass transfer process is described by balance equations for the perfectly mixed stages. The elements of the diagonals are square matrixes, dimension of which depends on the number of components and phases participating in the process which is four as minimum (two components in two phases). Also most of the elements of the subdiagonal matrixes are zeros. Solving the obtained set of nonlinear equations by Newton-type methods is not of problem if "too big" steps in variables within iterations are suppressed in a proper way.

When optimizing with objective function that includes the solutions of described set of equations and which is called to thousands of times, the computing time becomes vital. More or less acceptable CPU time to reach the single solution should be less than second.

For this purpose the tridiagonality of the jacobian can be used and a row by row solving algorithm by matrix analog of the Thomas method can be obtained, which substantially reduces the dimensionality and computing time of the problem. The algorithms were compared with the wastewater ozonation process models used in estimating process parameters as the optimized parameters from the experimental data. We get at least triple gain in time in case of the countercurrent flow process, divided into ten stages, and the gain by hundred times with a cocurrent flow process. The larger the number of components and/or stages in the process description, the larger is the relative gain in computing time.

ARSEENI JA SELEENI MÄÄRAMINE JUUSTES AAS - LEEGITA MEETODIL

A. Viitak, M. Treumann
Tallinna Tehnikaülikool

Arseeni- ja seleeni ühendid sarnanevad oma keemiliste omaduste poolest, kuid erinevad oma füsioloogilise toime poolest organismis.

Arseen on toksiline element ja tema piirkontsentratsiooniks juustes loetakse 0.30 µg/g. Seleen on aga biometall, mille normisaldus juustes on 0.40-0.80 µg/g. Nende elementide madalad kontsentratsioonid ja samuti keemiliste omaduste sarnasus võimaldab kasutada ühesugust mineraliseerimismeetodit ja ka sarnast grafiitahju töörežiimi.

0.2 grammi kuivatatud juukseid mineraliseeritakse kontsentreeritud lämmastikhappe ja vesinikperoksiidi segus (5:1) teflonpommides 140 °C juures, segu jahutatakse ja lahjendatakse bidestilleeritud veega 25 ml-ni. Sellise lahjenduse juures on välditud määramist segavate teiste elementide mõju nagu raud, kaltsium, magneesium ja kõrge lämmastikhappe kontsentratsioon lahuses.

Grafiitahju tuhastus- ja aurustusrežiimi ühtlustamiseks on lisatud nikkelnitraadi lahust (1mg Ni / ml).

AAS grafiitahju PU 9390X töörežiim

Faas	Temp.°C (As)	Temp.°C (Se)	Aeg sek.
Kuivatamine I	100	100	10
Kuivatamine II	500	500	20
Tuhastamine	1000	1200	10
Atomiseerimine	2200	2400	3
Puhastamine	2400	2600	2

As ja Se suhteline viga on 20 ng/ml -6% ja 40 ng/ml- 4%.Tundlikkus meetodil on 5ng/ml.

ELECTROTHERMAL AAS FOR THE DETERMINATION OF ARSENIC AND SELENIUM IN HAIR

A. Viitak, M. Treumann
Tallinn Technical University

The compounds of arsenic and selenium have some similar chemical properties, but differ by physiological influence. Arsenic is a toxic element and the normal level in hair must be under 0,30 mg/kg. Selenium is a bioelement and is normally in the range of 0,4 -0,8 mg/kg in hair.

The similarity in chemical behaviour between arsenic and selenium can in the uniform chemical preparation of hair and AAS determination.

For electrothermal atomic absorption spectrometry 0,2 g of dried hair was mineralized by concentrated nitric acid and hydrogen peroxide (5:1) in teflon bomb at 140 °C. The solution was cooled and diluted up to 25 ml with bidistilled water. The interference of iron, calcium, magnesium and nitric acid is avoided at this dilution step.

In electrothermal atomization an addition of nickel salts is necessary to stabilize the ashing and vaporization steps.

Electrothermal atomization programme for graphite furnace:

Step	Temp.°C (As)	Temp.°C (Se)	Time, sec
Drying I	100	100	10
Drying II	500	500	20
Ashing	1000	1200	10
Atomization	2200	2400	3
Cleaning	2400	2600	2

Detection limit of As and Se is 5 ng/ml. Relative error at 20 ng/ml is 6 % and at 40 ng/ml is 4 %.

MULTICOMPONENT REACTIONS, THE MCRS, AND THEIR LIBRARIES - AN ESSENTIAL PART OF NEW ORGANIC CHEMISTRY

I. Ugi

Technical University of Munich

In 1993 new types of MCRs of the isocyanides were introduced, and one year later their MCR libraries. This is now the most often used method of industrial chemical research, particularly in USA. Since 1958 the isocyanides are well available, and in 1959 their 4CR were introduced. In 1961 and again in 1971 I. Ugi et al. had proposed the MCR libraries. During the period 1982-1993 the peptide libraries had been popular in the chemical industry, but since the only the universities and research institutes do such research. It is quite sure that the MCRs and their libraries will not be replaced by further progress. Some Americans say that this new chemistry is a too early part of the 21st century.