

1. Molekulidevahelised vastasmõjud ja vedelike omadused

- Põhiallikas:

C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed. VCH, Weinheim, 2003

- Füüsikalised omadused ja paljud parameetrid 346 solvendi kohta:

J. L. M. Abboud, R. Notario *Pure Appl. Chem.* 1999, 71, 645-718
(Tasuta saadaval www.iupac.org)

07.02.2020

1

Lahusti, solvent, lahustunud aine, soluut

- Mõisted:

Lahusti \equiv Solvent

Lahustunud aine \equiv Soluut

07.02.2020

2

Lahusti vs. keskkond

- Keskkond ja lahusti on lähedased mõisted:
 - Mingis lahustis lahustunud **soluudi** molekuli jaoks koosneb **keskkond** vastavast **lahustist** ja teistest **soluudi** molekulidest, millega see molekul vastasmõjus saab olla
 - Lahjade lahuste puhul need mõisted kattuvad

07.02.2020

3

Solvendiefekt

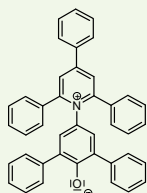
- Keskkond/lahusti mõjutab
 - lahustunud ainete **omadusi**
 - Reaktsioonivõime
 - Spektrid
 - ...
 - protsesside **tasakaalu**
 - protsesside **kineetikat**
- Selliseid mõjusid me nimetamegi solvendiefektideks

07.02.2020

4

Lahusti mõju omadustele: Näide

- Sama aine lahused eri lahustites on eri värvi
 - Nii tugev efekt on erandlik



Solvent	Värvus, λ_{\max} (nm)
Tetrametüülsilaan	Kollane, 931
Kolorform	Roheline, 731
Atsetoon	Roheline, 677
Atsetonitriil	Rohekassine, 627
Isoamüülalkohol	Sinine, 583
Etanool	Violetne, 550
Metanool	Punane, 516
Vesi	Õiekollane, 453

07.02.2020

1.1 Molekulidevahelised vastasmõjud

- Põhiallikas:

C. Reichardt, T. Welton *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed. VCH, Weinheim, 2011

07.02.2020

6

Solvatatsioon

- Lahustunud aine molekulid (või ioonid) on lahuses solvateeritud lahusti molekulide poolt
- Solvatatsioon** on igasugune **stabiliseeriv** (energeetiliselt kasulik) **vastasmõju** (interaktsioon) **lahusti** (solventi) ja **lahustunud** aine (soluudi) molekulide (või ioonide) vahel

07.02.2020

7

Solvatatsioon

- Lahjas lahuses** võib eeldada, et lahustunud aine molekulid on vastasmõjus vaid lahusti molekulidega
- Kõrgema kontsentratsiooniga** lahustes muutub oluliseks ka lahustunud aine molekulide omavaheline vastasmõju
- Vastasmõjud esinevad muidugi ka **puhastes vedelikes** molekulide vahel
 - On täiesti õige öelda a la: atsetooni molekul atsetoonis on solvateeritud teiste atsetooni molekulide poolt

07.02.2020

8

Selektiivne solvatatsioon

- Solvatatsioon, mis esineb lahustite segudes ja mille korral üks segu komponent solvateerib soluuti tugevamini
- Näited:
 - Püridiin vee ja atsetonitrili segus
 - Naftaleen vee ja atsetonitrili segus
 - NaCl vee ja atsetonitrili segus

07.02.2020

9

Molekulid ja ioonid

- Eelmistel ja järgnevatel slaididel öeldu kehtib nii molekulide kui ka ioonide kohta
 - Kui pole eraldi teisiti öeldud

07.02.2020

10

Solvatatsioon

- Mittespetsiifiline solvatatsioon** (mittespetsiifilised vastasmõjud)
 - Van Der Waals'i jõud:
 - Dipool-dipool vastasmõju
 - dipool - indutseeritud dipool vastasmõju
 - dispersioonijõud
 - ioon-dipool ja ioon-ioon vastasmõju
 - Spetsiifiline solvatatsioon** (spetsiifilised vastasmõjud)
 - Vesinikside
 - Elektronpaari doonor – elektronpaari aktseptor vastasmõju

07.02.2020

11

mittespetsiifiline

Mittespetsiifilised vastasmõjud

- Mitte rangelt suunalised
 - Vastasmõju saab toimuda molekulide erinevate omavaheliste orientatsioonide korral
 - Vastasmõju energia sõltub orientatsioonist
- Mitteküllastuvad
 - Molekul saab olla vastasmõjus samaaegselt paljude molekulidega
 - Vastasmõju partnerite arv pole rangelt võttes piiratud

07.02.2020

12

Dipool-dipool vastasmõju

mittespetsiifiline

- ... e. orientatsiooni-vastasmõju

$$U_{d-d} = -\frac{1}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{2\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3k_B \cdot T \cdot r^6}$$

- Esineb dipoolmomentidega molekulide vahel
- Võrrandi eeldused:
 - keskmistatud
 - kehtib vaakumis
- U_{d-d} sõltub temperatuurist

C. Reichardt, T. Welton *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed. VCH, Weinheim, 2011, lk 14.

13

Dipoolmomentid ja dielektrilised konstandid

No	Solvent	ϵ	μ (D)
38	Tetrametüülsilaan	1.9	0.48
13	Heptaan	1.9	0.0
155	Tetrahydrofuran	7.5	1.69
327	Kloroform	4.9	1.90
56	1,2-dichloroethane	10.7	2.95, 0.00
167	Atsetoon	21	2.88
261	DMSO	47	3.96
112	Atsetonitriil	37	3.95
	Isoamüülalkohol	16	1.8
	Etaanool	24	1.6
	Metanool	33	2.8
	Formamiid	109	3.3
	Vesi	81	1.8

- Iseloomustavad polaarust

14

Dipool-indutseeritud-dipool vastasmõju

mittespetsiifiline

- ... e. induksiooni-vastasmõju

$$U_{d-i-d} = -\frac{1}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \mu_2^2 + \alpha_2 \cdot \mu_1^2}{r^6}$$

- Samad eeldused
- Temperatuurist ei sõltu
- Sõltub molekulide dipoolmomentidest ja polariseeritavusest (α)

C. Reichardt, T. Welton *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed. VCH, Weinheim, 2011, lk 15.

15

Dispersiooni-vastasmõju

mittespetsiifiline

- ... e. Hetkeline-dipool-indutseeritud-dipool vastasmõju e. Londoni vastasmõju
 - Selline käsitlus on tegelikult ebakorrekne

$$U_{\text{disp}} = -\frac{1}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{3\alpha_1 \cdot \alpha_2}{2r^6} \cdot \left(\frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2} \right)$$

- (ei arvesta molekuli kuju ega suurust)
- Universaalne, esineb kõigi molekulide korral
- Sõltub molekulide (suurusest) ja polariseeritavusest

C. Reichardt, T. Welton *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed. VCH, Weinheim, 2011, lk 16.

16

Polariseeritavus

- Polariseeritavuse mõiste on rakendatav nii molekulidele kui ka keskkondadele
- Molekuli polariseeritavus** iseloomustab molekuli elektronkatte deformeeritavust aatomituumade karkassi suhtes
 - Molekuli võimet **omandada välises väljas dipoolmoment**
- Keskkonna polariseeritavus** sõltub keskkonda moodustavate molekulide polariseeritavusest
- Keskkonna polariseeritavuse üheks võimalikuks mõõduks on keskkonna murdumisnäitaja

07.02.2020

17

Polariseeritavus

- Mida kõrgem **murdumisnäitaja** (n) ja suurem raadius (a) seda kõrgem polariseeritavus (α):

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} a^3$$

L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 1486-1493

- Osakese polariseeritavus on kõrge, kui ta
 - sisaldab lõdvalt seotud π -elektrone
 - aromaatsed ühendid
 - Sisaldab kõrge energiaga vabu elektronpaare
 - (Amiinid), S^{II}, P^{III} ühendid
 - On anioon
 - On suur

Mis vahe on mõistetel polariseeritavus ja polaarust?

07.02.2020

18

	n_D (20°C)
– Perfluoroheptaan	1.261
– Metanool	1.329
– Vesi	1.333
– Atsetonitril	1.344
– Atsetoon	1.359
– Etanool	1.360
– Heksaan	1.375
– Trietüülamiin	1.401
– Dekaan	1.412
– Formamiid	1.447
– Benseen	1.501
– Püridiin	1.509
– 1,2-Dibromobenseen	1.611
– 1-Me-Naftaleen	1.618

Murdumisnäitajad: näited

J. L. M. Abboud, R. Notario *Pure Appl. Chem.* 1999, 71, 645-718

loon-loon vastasmõju

$$U_{i-i} = -\frac{1}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{z_1 \cdot z_2}{\epsilon \cdot r^1}$$

- Selle vastasmõju tugevus kahaneb kauguse suurenedes kõige aeglasemalt
- See võrrand kehtib keskkonnas: on sees keskkonna dielektriline läbitavus ϵ

loon-Dipool vastasmõju

$$U_{i-d} = -\frac{1}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \cdot \frac{z \cdot e \cdot \mu \cdot \cos \theta}{\epsilon \cdot r^2}$$

- Kahaneb kauguse suurenedes natuke kiiremini kui eelmine
- See võrrand ei ole statistiliselt keskmistatud

C. Reichardt, T. Welton *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed. VCH, Weinheim, 2011, lk 13.

Spetsiifilised vastasmõjud

- Suunalised
 - Vastasmõju saab toimuda vaid üsna konkreetse molekulidevahelise orientatsiooni korral
 - Vastasmõju energia langeb väga järsult, kui orientatsioon pole sobiv
- Küllastuvad
 - Molekul saab olla vastasmõjus samaaegselt üheainsa või selgelt piiratud hulga molekulidega
- On “keemilise sideme moodi”

Vesinikside

- Tekib **Vesiniksideme doonori** ja **vesiniksideme aktseptori** vahel
- Vastasmõju elektronegatiivse aatomiga seotud H aatomi ja teise elektronegatiivse aatomi vahel
 - Suures osas elektrostaatiline, aga veidi ka sideme moodi
 - Tugevus on põhjustatud H aatomi väiksetest mõõdetest, mis võimaldavad osakestel läheneda

IUPAC Gold Book <http://goldbook.iupac.org/>

Vesiniksideme doonorid ja aktseptorid

Osakesed	HBD	HBA
H ₂ O	+	+
Alkoholid, amiidid, karboksüülhapped	+	+
(prim ja sec amiinid), NH-arom. heterotsükliid	+	+
Protoneeritud molekulid	+	(+)
Amiinid, eetrid, estrid, DMSO, atsetonitril		+
Enamik anioone		+

Vesiniksideme tugevus

- Sideme tugevust väljendame dissotsiatsioonientalpiana
- Neutraalsete molekulide vahel vesiniksidemete dissotsiatsioonientalpiad on enamasti ca 5 .. 40 kJ/mol
- Ioonsetel tugevamad
- Tavaliste keemiliste sidemete dissotsiatsioonientalpiad on 200 .. 400 kJ/mol
- Temperatuuri tõustes vesiniksidemete arv vedelikus väheneb

07.02.2020

25

Vesiniksideme tugevus (ΔH_d), näited

(Dissotsiatsioonientalpiad)

- Neutraal-neutraal:
 - Nõrk: Fenool-benseen 5 kJ/mol
 - Keskmine: Kloroäädikhape-püridiin 26 kJ/mol
 - Üsna tugev: Fenool-trietüülamiin 37 kJ/mol
- Neutraal-ioon:
 - Trimetüülamiin-trimetüülammoonium 92 kJ/mol
 - Erandlikult tugev: [F-H-F]⁻ 155 kJ/mol

07.02.2020

26

Vesiniksideme geometria

- Vesinikside on enamasti seda tugevam,
 - Mida lühem
 - Mida lineaarsem
- Aatomitevahelised kaugused on väiksemad van der Waals'i raadiuste summast
 - Van der Waals'i raadiused (Å)
 - H 1.2
 - O 1.4
 - CH₃ 2
 - Aromaatne C 1.7
 - N 1.5
 - Cl 1.8

07.02.2020

27

Vesiniksideme geometria

- Vesi: vt skeem
<http://www.lsbu.ac.uk/water/hbond.html>



Infoallikas: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hbond.html>

- HOH ... OH₂ distant on 1.88 Å
- Van der Waals'i raadiuste summa on 2.6 Å
- Dipoolmoment 3.7 D
 - Vesi ise 1.8 D

07.02.2020

28

EPD-EPA vastasmõju

- EPD osakesi on palju
- EPA osakesi on vähem:
 - Paljud metallikatioonid
 - I₂, Br₂, akseptoorsete asendajatega aromaatsed ühendid, karbonüülühendid ...

07.02.2020

29

Solvofoobne vastasmõju

- Vastasmõju, mis seisneb soluudimolekulide agregeerumises saavutamaks minimaalset kontakti solvendimolekulidega
 - Sisuliselt realiseerub teiste vastasmõjude kaudu
 - Tavalisim on hüdrofoobne vastasmõju
- Näide: alkaanimolekulid agregeeruvad vees, et minimeerida veemolekulidega vastasmõjus olevat pinna osa

F. Biedermann, W. M. Nau, H.-J. Schneider
Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 11158 – 11171

07.02.2020

Vastasmõjud koos

F. Biedermann, H.-J. Schneider
Chem. Rev. 2016, 116, 5216

C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects ...*

Tüüp	Energia kaugussõltuvus	Tüüpiline energia (kJ/mol)	Kommentaariid
ioon-ioon	1/r	200-300	Ainult ioonid
ioon-dipool	1/r ²	10-20	ioonide ja polaarsete molekulide vahel
Dipool-dipool	1/r ⁶	≤1 .. mõni	Polaarsete molekulide vahel
Dipool-ind. dipool	1/r ⁶	≤1 .. mõni	Polaarsete ja apolaarsete molekulide vahel
Dispersioonijõud	1/r ⁶	n-kümmend kuni n-sada (sõltub polariseeritavusest ja suurusel)	Kõigi molekulide vahel
Vesiniksides	Vaid kontakt	Mitukümmend	Vaid HBD ja HBA vahel
Hüdrofoobne		1-3 alkaani CH ₂ kohta vees	Tugevaim vees

Aurustumine

Infoallikas: <http://webbook.nist.gov/>

- Aurustumisentalpiad (kJ/mol, norm. ting.) ja keemistemperatuurid (°C):
 - Heksaan 31 69
 - Heptaan 37 98
 - Oktaan 41 126
 - Di-propüüleeter 36 90
 - Tsükloheksaan 33.1 81
 - Tsükloheksaan 33.6 83
 - Benseen 34 80
 - Atsetonitrill 33 82
 - Metanool 37 64
 - Etanool 42 78
 - Heksanool 62 132
 - Vesi 45 100
 - Heksadekaan (C₁₆H₃₄) 71 250
 - Antratseen (C₁₄H₁₀) 90-100 340

07.02.2020 32

Vastasmõjud koos

- Eelnevast tabelist ja andmetest tulenevad järeldused:
 - Mittepolaarsete molekulaarsete ainete aurustumisentalpiad (ja keemistemperatuurid) on selges sõltuvuses molekuli suurusel
 - Kõrgema ja madalama polaarusega kuid sama molekuli suurusel ja polarseeritavusega ainete aurustumisentalpiad ei erine väga olulisel
 - Kui ei esine vesiniksides
 - loonsed ühendid on reeglina väga kõrge aurustumisentalpiaga

07.02.2020 33

Vastasmõjud koos

- Molekulaarsete ainete korral on enamasti olulisim dispersiooni-vastasmõju
- 2-Butanoon
 - Orientatsioon: 8%
 - Induktsioon: 14%
 - Dispersioon: 78%
- HCl
 - Dispersiooni-vastasmõju energia on üle kahe korra suurem kui orientatsiooni-vastasmõju energia

C. Reichardt, T. Welton *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed. VCH, Weinheim, 2011.

07.02.2020 34

Dispersioonijõud

Molekulide paar	Dispersioonivastasmõju osakaal kogu vastasmõjust (%)
Ne-Ne	100
CH ₄ -CH ₄	100
HCl-HCl	86
HBr-HBr	96
HI-HI	99
CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	68
NH ₃ -NH ₃	57
H ₂ O-H ₂ O	24
HCl-HI	96
H ₂ O-CH ₄	87

Wikipedia

07.02.2020 35

Millised vastasmõjud domineerivad?

- Veemolekulid vees
- Benseenimolekulid benseenis
- Benseenimolekulid vees
- Atsetonitrillimolekulid vees
- Na⁺ ioonid vees
- Cl⁻ ioonid vees
- Na⁺ ioonid atsetonitrillis
- Cl⁻ ioonid atsetonitrillis

07.02.2020 36