

1.2 Vedelike/keskkondade omadused

- Põhiallikad:

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

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

14.02.2020

1

Keskkonna polaarsus

- Väljendab keskkonna vastasmõju tugevust laetud ja dipoolmomenti omavate osakestega
- Definiitsioone palju
- Üks lihtsamaid:
Keskkonna polaarsus on seda kõrgem, mida kõrgem on keskkonna dielektriline konstant

14.02.2020

2

Keskkonna polaarsus

- C. Reichardt:
Lahusti üleüldine solvateeriv võime, mis hõlmab kõiki mittespetsiifilisi ja spetsiifilisi molekulidevahelisi vastasmõjusid, kuid ei hõlma konkreetseid keemilisi muundumisi (dissotsieerumine, oksüdeerumine, ...)
- Sõltub eeskätt molekulide dipoolmomendist ja H-donoorsusest
 - Ülaltoodud definitsioonis see on varjatud kujul

14.02.2020

3

Keskkonna polaarsus

- Keskkonna/lahusti polaarsus on üks lahusti lahustava võime kõige olulisemaid määrajaid
- Polaarsus määrab dipoolmomendiga ja vesiniksideme-võimeliste ning eriti ioonsete ühendite lahustumise ja lahuses käitumise

14.02.2020

4

Polaarsuse kvantitatiivne väljendamine

- Polaarsuse kvantitatiivse väljendamise ühtset moodust pole
- Kasutusel on mitmeid:
 - Dielektriline konstant (ϵ)
 - Molekuli dipoolmoment (μ)
 - Empiirilised parameetrid, molekulaarsetel sondidel (*molecular probes*) baseeruvad
 - Hildebrand'i parameeter (δ)
- Ükski neist pole ideaalne

14.02.2020

5

Dielektriline konstant (ϵ)

- Näitab mitu korda on kahe laengu vastasmõju keskkonnas nõrgem kui vaakumis
- Jäme üldistus:
 - Dielektriline konstant on vedelikul üldiselt seda kõrgem, mida kõrgem on vedelikku moodustavate osakeste dipoolmoment
- Dielektriline konstant ei võta otseselt arvesse vastasmõjude tugevust

14.02.2020

6

Molekuli dipoolmoment (μ)

- Molekuli dipoolmoment väljendab laengute eraldatuse määra molekulis
 - Sisuliselt *molekuli* polaarsust
 - Möötmine: üksik molekul gaasifaasis
 - Ühikuks sageli *Debye* (D)
 $1D = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$
- Dipoolmoment ei võta otseselt arvesse vastasmõjude tugevust

14.02.2020

7

Dielektriline konstant ja dipoolmoment

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	Atsetonitril	37	3.95
	Isoamüülalkohol	16	1.8
	Etanool	24	1.6
	Metanool	33	2.8
	Formamiid	109	3.3
	Vesi	81	1.8

Suures plaanis dielektriline konstant ja dipoolmoment käivad käsikäes.

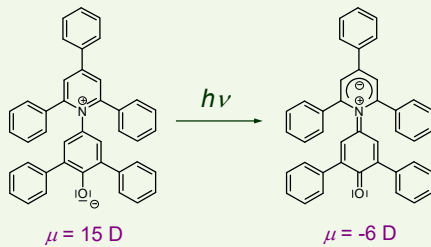
Millised vedelikud hälbivad sellest trendist?

Huvitav, miks?

8

$E_T(30)$ Parameeter

- Baseerub alltoodud **sondmolekuli** UV-Vis spektris esineval üleminekul:



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

$E_T(30)$ Parameeter

- Sellele spektraalüleminekule vastava UV-Vis neeldumisriba maksimumi lainepikkus on väga tundlik keskkonna polaarsuse suhtes
- Solvatokromism:** nähtus, mille korral aine UV-Vis spektrijoone asukoht või intensiivsus sõltub lahustist, milles aine on lahustatud

14.02.2020

10

$E_T(30)$ Parameeter

- Keskkonna polaarsust iseloomustav $E_T(30)$ parameeter leitakse:

$$E_T [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}] = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_{\text{max}} \cdot N_A = 28591 / \lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$$

$$E_T^N = \frac{E_T(30) - 30.7}{63.1 - 30.7}$$

14.02.2020

11

ϵ ja $E_T(30)$

Solvent	ϵ	$E_T(30), E_T^N$	Värvus, λ_{max} (nm)
Tetrametüülsilaan	1.9	30.7, 0.000	Kollane, 931
Heptaan	1.9	31.1, 0.012	
Tetrahydrofuran	7.5	37.4, 0.207	
Kloroform	4.9	39.1, 0.259	Roheline, 731
1,2-dichloroethane	10.7	41.3, 0.327	
Atsetoon	21	42.2, 0.355	Roheline, 677
DMSO	47	45.1, 0.444	
Atsetonitril	37	45.6, 0.460	Rohekassine, 627
Isoamüülalkohol	16	49.0, 0.565	Sinine, 583
Etanool	24	51.9, 0.654	Violetne, 550
Metanool	33	55.4, 0.762	Punane, 516
Formamiid	109	55.8, 0.775	
Vesi	81	63.1, 1.000	Õlekollane, 453



12

ϵ ja $E_T(30)$

Suures plaanis dielektriline konstant ja $E_T(30)$ käivad käsikäes.

Millised vedelikud hälbivad sellest trendist?

Huvitav, miks?

14.02.2020

13

Hildebrand'i lahustuvusparameeter

- See parameeter δ eeskätt iseloomustab vedelikus molekulidevaheliste jõudude ületamiseks vajalikku tööd
 - Matemaatiliselt: iseloomustab koheesiivse energia tihedust

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}}$$

Vedeliku molaarne aurustumisentalpia

Vedeliku molaarruumala

14.02.2020

14

Hildebrand'i lahustuvusparameeter

Solvent	ϵ	$E_T(30), E_T^N$	δ (MPa ^{1/2})
Perfluoroheptaan	1.8		11.9
Tetrametüülsilaan	1.9	30.7, 0.000	13.1
Heptaan	1.9	31.1, 0.012	15.2
Benseen	2.3	34.3, 0.111	18.8
Tetrahydrofuran	7.5	37.4, 0.207	18.6
Kolorform	4.9	39.1, 0.259	19.0
1,2-Dikloroetaan	10.7	41.3, 0.327	20.3
Atsetoon	21	42.2, 0.355	20.2
DMSO	47	45.1, 0.444	26.6
Atsetonitril	37	45.6, 0.460	24.3
Butanool	17.5	49.7, 0.586	23.3
Etanool	24	51.9, 0.654	26.0
Metanool	33	55.4, 0.762	29.6
Formamiid	109	55.8, 0.775	39.3
Vesi	81	63.1, 1.000	47.9

14.02.2020

15

Keskkonna aluselisis

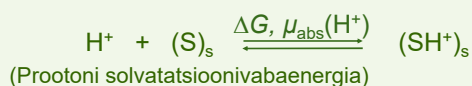
- Keskkonna aluselisis ühendab endas järgmised omadused:
 - Brønsted'i aluselisis
 - Vesiniksideme-aktseptoorsuse
 - Lewis'e aluselisis

14.02.2020

16

Keskkonna Brønsted'i aluselisis

- Viitab sellisele protsessile:



- See ΔG võikski olla aluselisisuse iseloomustaja
- Loogiline ja arusaadav, aga eksperimentaalselt raske kasutada

Huvitav, miks?

14.02.2020

17

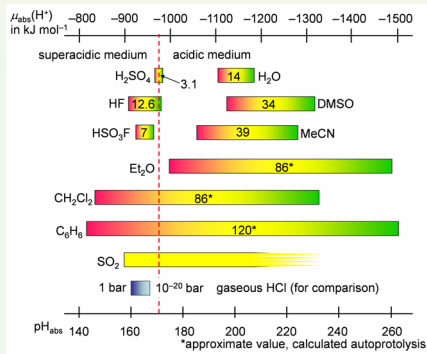
Keskkonna Brønsted'i aluselisis: H^+ Ülekandevabaenergia

Solvent	$\Delta G_{\text{tr}}^0(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S})$ (kJ/mol)
Propüleenkarbonaat	50
Atsetonitril	46
Nitrobenseen	33
Etanool	11
Metanool	10
Butanool	3
DMF	-18
DMSO	-19
Püridiin	-28
Vedel ammoniaak	-97

Y. Marcus, M.J. Kamlet, R.W. Taft *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 3613-3622

Keskkonna Brønsted aluselisis: HA „aknad“

- Teoreetiline lähenemine



D. Himmel et al *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6885-6888

19

Vesiniksideme-aktseptoorus

- Lähedane Brønsted aluselisisule, kuid sisaldab endas lisaks **steerilist** komponenti
- Kvantitatiivne väljendamine on tehtav sondmolekulide abil
 - Enamasti on kasutatud O-H v O-D sidemete valentsvõnkumiste sageduste muutusi IR spektrites

14.02.2020

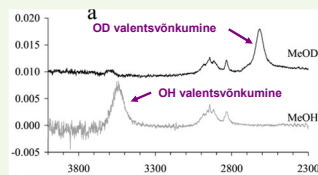
20

B skaala

I. A. Koppel, V. Palm. In *Advances in Linear Free Energy Relationships* (N. B. Chapman, J. Shorter, eds), Chap. 5. Plenum Press, London (1972).

- Baseerub sellisel avaldisel:

$$B(S) = \nu_{OD}(\text{gas}) - \nu_{OD}(S)$$
 - IR spektrimaksimumide lainearvude nihked väljendatud cm^{-1} ühikutes



Spektrid atsetonitrilis: J.-J. Max, C. Chapados *J. Chem. Phys.* 2010, 133, 164509

14.02.2020

21

B' skaala

Huvitav, miks B kõrvale see B' loodi?

- Baseerub sellisel avaldisel:

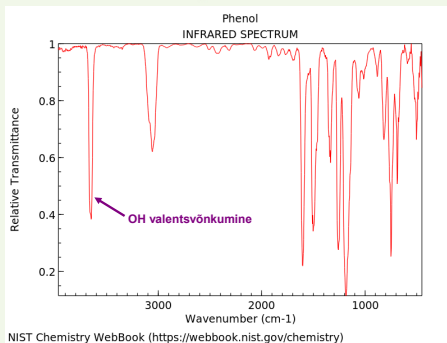
$$B'(S) = \nu_{\text{PhOH}}(\text{CCl}_4) - \nu_{\text{PhOH}\dots\text{S}}(\text{CCl}_4)$$
 - Samamoodi IR spektrimaksimumide lainearvud

- Keskkonnaks on CCl_4
- Sondmolekuliks on $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
- Uuritav lahusti ja sondmolekul lahustatakse CCl_4 keskkonnas

Huvitav, miks just CCl_4 ?

I. A. Koppel, V. Palm. In *Advances in Linear Free Energy Relationships* (N. B. Chapman, J. Shorter, eds), Chap. 5. Plenum Press, London (1972).

Fenooli IR spekter



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Registreeritud gaasifaasis

14.02.2020

23

Keskkonna EPD omadused (Lewis'i aluselisis)

- Doonornumbrid, DN
- Defineeritud: Entalpiamuut (kcal/mol) SbCl_5 ja aine B: kompleksi moodustumisel 1,2-dikloroetaanis

14.02.2020

24

Erinevate aluselisuse parameetrite väärtused

No	Solvent	$\Delta G^0_{\text{p},\text{H}^+(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S})}$ (kJ/mol)	B	B'	DN (kcal/mol)
38	Tetrametüülsilaan		–	0	0
13	Heptaan		–	0	0
155	Tetrahydrofuran		145	287	20.0
	Kloroform		35	14	3.3
56	1,2-dichloroethane		49	40	3.0
283	Triethylamine		314	650	61.0
267	Pyridine	-28	260	420	33.1
167	Atsetoon		123	224	17.0
261	DMSO	-19	192	362	29.8
112	Atsetonitriil	46	103	160	14.1
	Etanool	11	132	235	
	Metanool	10	124	218	
	Vesi	0	97	156	

14.02.2020

Kursiivis väärtused: korrelatsioonanalüüsist

25