

## 1.2 Vedelike/keskkondade omadused

- Põhiallikad:

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

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

7.02.2018

1

## Keskkonna polaarsus

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

7.02.2018

2

## Keskkonna polaarsus

- C. Reichardt:  
Lahusti üldine 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**
  - Ülatoodud definitsioonis see on varjatud kujul

7.02.2018

3

## Keskkonna polaarsus

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

7.02.2018

4

## Polaarsuse kvantitatiivne väljendamine

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

7.02.2018

5

## Dielektriline konstant ( $\epsilon$ )

- 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

7.02.2018

6

## Molekuli dipoolmoment ( $\mu$ )

- 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

7.02.2018

7

## Dielektriline konstant ja dipoolmoment

No	Solvent	$\epsilon$	$\mu$ (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
	Etanool	24	1.6
	Metanool	33	2.8
	Formamiid	109	3.3
	Vesi	81	1.8

Suures plaanis dielektriline konstant ja dipoolmoment käivad käsikäes.

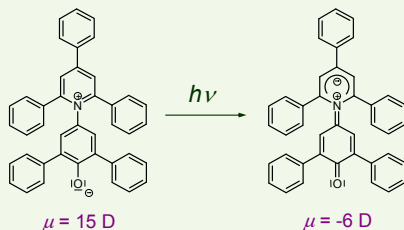
Millised vedelikud hälbivad sellest trendist?

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

7.02.2018

10

## $E_T(30)$ Parameeter

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

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

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

7.02.2018

11

## $\epsilon$ ja $E_T(30)$

Solvent	$\epsilon$	$E_T(30), E_T^N$	Värvus, $\lambda_{\text{max}}$ (nm)
Tetrametüülsilaan	1.9	30.7, 0.000	Kollane, 931
Heptaan	1.9	31.1, 0.012	
Tetrahydrofuran	7.5	37.4, 0.207	
Kolorform	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	
Atsetonitriil	37	45.6, 0.460	Rohekassinine, 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

## $\epsilon$ ja $E_T(30)$

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

Millised vedelikud hälbivad sellest trendist?

Huvitav, miks?

7.02.2018

13

## Hildebrand'i lahustuvusparameeter

- See parameeter  $\delta$  eeskätt iseloomustab vedelikus molekulidevaheliste jõudude ületamiseks vajalikku tööd

– Matemaatiliselt: iseloomustab koheesienergia tihedust

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

Vedeliku molaarne aurustumisentalpia
Vedeliku molaar-ruumala

7.02.2018

14

## Hildebrand'i lahustuvusparameeter

Solvent	$\epsilon$	$E_T(30), E_T^N$	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )
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
Atsetonitriil	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

7.02.2018

15

## Keskkonna aluselisus

- Keskkonna aluselisus ühendab endas järgmised omadused:

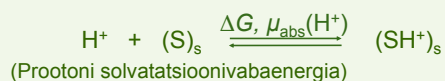
– Brønstedi aluselisus  
 – Vesiniksideme-aktseptooruse  
 – Lewis'e aluselisus

7.02.2018

16

## Keskkonna Brønstedi aluselisus

- Viitab sellisele protsessile:



- See  $\Delta G$  võiks olla aluselisuse iseloomustaja
- Loogiline ja arusaadav, aga eksperimentaalselt raske kasutada

Huvitav, miks?

7.02.2018

17

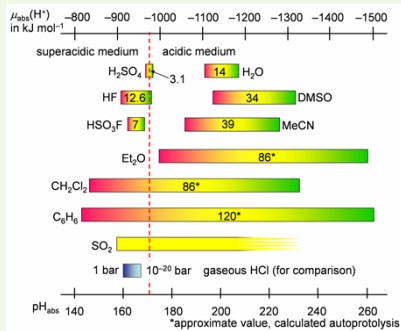
## Keskkonna Brønstedi aluselisus: $H^+$ Ülekandevabaenergia

Solvent	$\Delta G_{Tr}^0(H_2O \rightarrow S)$ (kJ/mol)
Propüleenkarbonaat	50
Atsetonitriil	46
Nitrobenseen	33
Etanool	11
Metanool	10
Butanool	3
DMF	-18
DMSO	-19
Püridiin	-28
Vedel ammoniaak	-97

Y. Markus, 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 aluselisisusele, kuid sisaldab endas lisaks **steriilist** komponenti
- Kvantitatiivne väljendamine on tehtav sondmolekulide abil
  - Enamasti on kasutatud O-H v O-D sidemete valentsvõnkumiste sageduste muutusi IR spektrites

7.02.2018

20

## B skaala

- Baseerub sellisel avaldisel:
 
$$B(S) = \nu_{OD}(\text{gas}) - \nu_{OD}(S)$$
  - Lainearvude nihked väljendatud cm<sup>-1</sup> ühikutes
- Keskkonnaks on uuritav lahusti
- Sondmolekuliks on CH<sub>3</sub>OD

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

23

## B' skaala

- Baseerub sellisel avaldisel:
 
$$B'(S) = \nu_{\text{PhOH}}(\text{CCl}_4) - \nu_{\text{PhOH}\dots\text{S}}(\text{CCl}_4)$$
- Keskkonnaks on CCl<sub>4</sub>
- Sondmolekuliks on C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH
- Uuritav lahusti ja sondmolekul lahustatakse CCl<sub>4</sub> keskkonnas

Huvitav, miks B kõrvale see B' loodi?

Huvitav, miks just CCl<sub>4</sub>?

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

24

## Keskkonna EPD omadused (Lewis'i aluselisis)

- Doonornumbrid, DN
- Defineeritud: Entalpiamuut (kcal/mol) SbCl<sub>5</sub> ja aine B: kompleksi moodustumisel 1,2-dikloroetaanis

7.02.2018

## Erinevate aluselisisuse parameetrite väärtused

No	Solvent	$\Delta G^{\circ}_{T_1}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S})$ (kJ/mol)	B	B'	DN (kcal/mol)
38	Tetrametüülsilaan		-	0	0
13	Heptaan		-	0	0
155	Tetrahydrofuran		145	287	20.0
	Kloroform			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	Atsetonitril		46	103	160
	Etanool		11		235
	Metanool		10		218
	Vesi		0		156

7.02.2018