

1.2 Vedelike/keskkondade omadused

- Põhiallikad:

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

Katritzky, A. R.; Tamm, T.; Wang, Y.; Karelson, M. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1999, 39, 692-698

18.02.2020

1

Keskkonna happelisuus

- Keskkonna happelisuus ühendab endas järgmised omadused:
 - Brønsted'i happelisuus
 - Vesiniksideme-donoorsus
 - Lewis'e happelisuus

Kui hästi vesiniksideme donoorsus ja Brønsted'i happelisuus omavahel korreleeruvad?

18.02.2020

2

Keskkonna vesiniksideme-donoorsus

- Kamlet-Taft'i α parameeter
- Võrreldakse $E_T(30)$ aine ja 4-nitroanisooli UV-Vis spektrijoonte nihkeid
- Eeldatakse, et
 - $E_T(30)$ aine tunneb polaarsust koos HBD efektiga
 - 4-nitroanisool vaid polaarsust ilma HBD efektita
- Erinevus väljendab vesiniksideme-donoorsust
- Metanool võeti algelt referentsiks $\alpha = 1.00$
 - Praegu metanooli $\alpha = 0.98$

18.02.2020

3

Keskkonna EPA omadused (Lewis'i happelisuus)

- EPA – Elektronpaari aktseptor
 - EPA omadused **iseloomustavad keskkonna üldist happelisust** (nii Brønsted'i kui ka Lewis'i happelisust üheskoos)
- Aktseptornumbrid
 - Defineeritud Lahusti ja $Et_3P=O$ vahelise kompleksi moodustumise ^{31}P NMR nihete kaudu
 - Skaala „otsapunktid“ on heksaan ja $SbCl_5$ (1,2-DCE keskkonnas):
 - Heksaan: 0
 - $SbCl_5$ (1,2-DCE keskkonnas): 100

18.02.2020

4

Solvent	α	AN	$E_T(30), E_T^N$
Heptaan	0.00	~0	31.1, 0.012
Tetrahydrofuraan	0.00	8.0	37.4, 0.207
Kloroform	0.20	23.1	39.1, 0.259
1,2-dikloroetaan	0.00	16.7	41.3, 0.327
Atsetoon	0.08	12.1	42.2, 0.355
DMSO	0.00	19.3	45.1, 0.444
Atsetonitriil	0.19	18.9	45.6, 0.460
Etanool	0.86	37.1	51.9, 0.654
Metanool	0.98	41.5	55.4, 0.762
Formamiid	0.71	39.8	55.8, 0.775
Vesi	1.17	54.8	63.1, 1.000
Sipelghape	1.23	83.6	(54.3, 0.728)
$(CF_3)_2CHOH$	1.96		62.1, 0.969

α ja AN Parameetrid

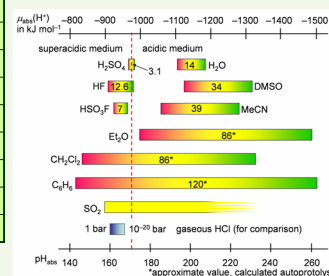
Kuidas α ja $E_T(30)$ korreleeruvad?

18.02.2020 α väärtused: M. J. Kamlet et al. *J. Org. Chem.* 1983, 48, 2877-2887

Happelisuus ja aluselisuus koos: Autoprotolüüs

Solvent	pK_{auto}
Atsetoon	32.5
DMSO	34
Atsetonitriil	(39)
Butanool	21.6
Etanool	18.9
Metanool	17.2
Formamiid	16.8
Vesi	14.0
Äädikhape	14.5
Sipelghape	6.2
Väävelhape	3.1
2-Aminoetanool	5.7

Lahusteid $pK_{auto} > ca 20$ loetakse prootonseteks

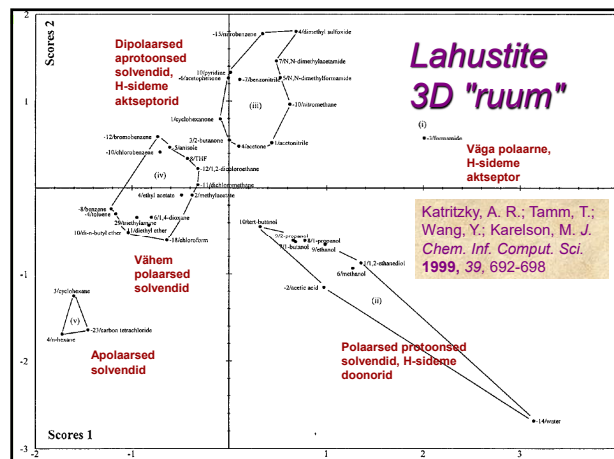


Keskkondade olulisimad omadused

- Polaarsus
- Üldine aluselisus ja happelisus e. HBD-HBA võimed
- Polariseeritavus
- Neist ilmselt olulisim on polaarsus

18.02.2020

7



Lahustite klassifikatsioon

- Lahusteid/keskkondi saab klassifitseerida mitmeti
- Järgmisel slaidil on toodud klassifikatsioon **polaarsuse** ja **vesiniksideme** moodustamise võime alusel
 - see on levinuim ja meie jaoks sobivaim klassifikatsioon

18.02.2020

9

Tüüp	Näited	Kommentaariid
Amfiprotoonsed, neutraalsed	Vesi, alkoholid	Polaarsed, Käituvad nii HBA kui HBD-na, spets. solvateerivad ioone
Amfiprotoonsed protogeensed	Väävelhape, HF, äädikhape	Happelised, HBD võime tugev, HBA võime nõrk
Amfiprotoonsed profiilsed	NH ₃ , formamiid, etüleendiamiin	Aluselised, HBA võime tugev, HBD võime nõrk
Polaarsed ($\epsilon > 20$) aprotoonsed profiilsed	DMSO, DMF	HBD võime ~0, anioone spets. ei solvateeri, HBA võime olemas
Polaarsed ($\epsilon > 20$) aprotoonsed protofoobsed	MeCN, atsetoon, nitrometaan	HBD võime ~0, anioone spets. ei solvateeri, HBA võime nõrk
Apolaarsed ($\epsilon < 20$) profiilsed	Terts-amiinid, eetrid, estrid, N-heterotsükliid	HBA võime kohati üsna tugev, katioone spets. solvateerivad, anioone ei
Inertsed ($\epsilon < 20$)	alkaanid, kloroalkaanid, areenid	Vastasmõjud enam vähem piiratud dispersioonjõududega