

1.2

Vedeliike/keskkondade omadused

- Põhiallikad:

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

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

7.02.2018

1

Keskkonna happelisus

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

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

7.02.2018

2

Keskkonna vesiniksideme-donoorsus

- Kamlet-Taft'i α parameeter
- Võrreldakse $E_T(30)$ aine ja 4-nitroanisooli 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 algselt referentsiks $\alpha = 1.00$
 - Praegu metanooli $\alpha = 0.98$

7.02.2018

3

Keskkonna EPA omadused (Lewis'i happelisus)

- EPA – Elektronpaari aktseptor
 - EPA omadused **iseloostuvad 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

7.02.2018

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

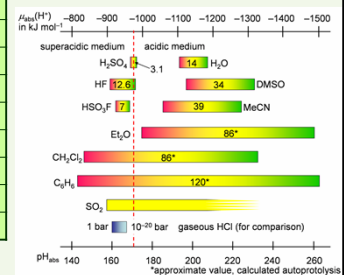
Kuidas α ja $E_T(30)$ korreleeruvad?

7.02.2018

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

Happelisus ja aluselisisus koos: Autoprotolüüs

Lahusteid $pK_{\text{auto}} > ca 20$ loetakse aprootonseteks



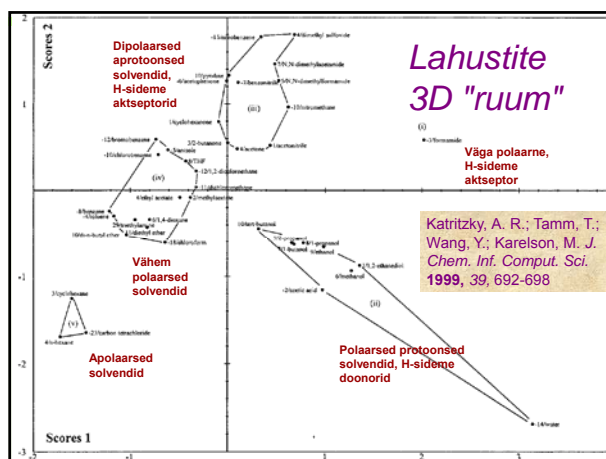
7.02.2018

Keskkondade olulisimad omadused

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

7.02.2018

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

7.02.2018

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