

## Happelisus-aluselisus erinevates keskkondades

21.10.2010

1

## Lahusti e. keskkond

- Keskkond ja lahusti on lähedased mõisted:
  - Mingis lahustis lahustunud molekuli jaoks koosneb **keskkond** vastavast **lahustist** ja teistest lahustunud molekulidest
  - Lahjade lahuste puhul need mõisted enam vähem kattuvad

21.10.2010

2

## Solvatatsioon

- **Solvatatsioon** on igasugune **stabiliseeriv** (energeetiliselt kasulik) **vastasmõju** (interaktsioon) **lahusti** (solventi) ja **lahustunud** aine (soluudi) molekulide vahel
  - **Lahusti  $\equiv$  Solvent**
- Vastasmõjud esinevad muidugi ka puhastes vedelikes molekulide vahel

21.10.2010

3

## 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)
  - Vesiniksidade
  - Elektronpaari doonor – elektronpaari aktseptor vastasmõju

21.10.2010

4

## 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 ja
    - keskkonna vesiniksidade-donoorsus

21.10.2010

5

## Dielektriline konstant ( $\epsilon$ )

- Näitab mitu korda on kahe laengu vastasmõju keskkonnas nõrgem kui vaakumis

21.10.2010

6

## Olulisimad keskkonna omadused HA tasakaalude seisukohast

- Võime eraldada laenguid
  - Dielektriline konstant ( $\epsilon$ )
- Võime spetsiifiliselt solvateerida katioone
  - (üldine) aluselisis, elektronpaari-donoorsus
- Võime spetsiifiliselt solvteerida anioone
  - (üldine) happelisis, vesiniksideme-donoorsus

21.10.2010

7

## Keskkonna aluselisis

- Määrab, kui tugevalt happelist keskkonda saab lahustis SH tekitada
  - Happed, mis on tugevamad kui  $\text{SH}_2^+$ , on enam vähem täielikult ioniseerunud
  - Nad on nivelleerunud  $\text{SH}_2^+$  tasemele
  - Kuigi nende  $pK_a$  väärtused on erinevad
    - Negatiivsed

21.10.2010

8

## Keskkonna happelisis

- Määrab, kui tugevalt aluselist keskkonda saab lahustis SH tekitada
  - Alused, mis on tugevamad kui  $\text{S}^-$ , on enam vähem täielikult protoneeritud
  - Nad on nivelleerunud  $\text{S}^-$  tasemele
  - Kuigi nende  $pK_a$  väärtused on erinevad
    - Kõrgemad kui lahusti  $pK_{\text{auto}}$

21.10.2010

9

## Keskkonna happelisis ja aluselisis kokku: $pK_{\text{auto}}$

- $pK_{\text{auto}}$  määrab lahusti **diferentseeriva võime**
- Mitu suurusjärku erinevaid happelisi ja aluselisi on selles lahustis realiseeritav
- HA uuringuteks on eelistatud **kõrge  $pK_{\text{auto}}$**

21.10.2010

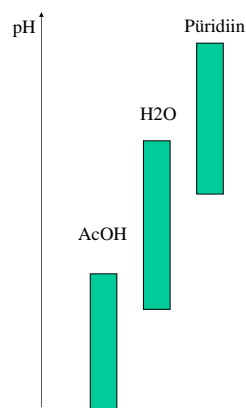
10

## Keskkonnad

Keskkond	$\epsilon$	HBD võime	$pK_{\text{auto}}$
Gaasifaas	1	Puudub	Puudub
Heptaan	1.94	Puudub	Puudub
THF	7.47	Puudub	Väga kõrge
MeCN	35.9	Väga nõrk	$\geq 33$
DMSO	46.7	Väga nõrk	ca 33
Metanool	32.7	Tugev	17.2
Vesi	81	Väga tugev	14.0

21.10.2010

11



21.10.2010

12