

Hammettovi parametri - definicija, određivanje i upotreba

Glazer, Lucija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:035152>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Lucija Glazer

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Hammettovi parametri- definicija, određivanje i upotreba

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Nikola Bregović

Zagreb, 2020.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

10. srpnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

30. rujna 2020.

Mentor rada: doc. dr. sc. Nikola Bregović

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. HAMMETTOVI PARAMETRI.....	3
2.1. Definicija Hammettovih parametara	3
2.1.1. Hammettovi parametri i jednađba.....	3
2.1.2. Elektronski doprinos σ konstanti.....	7
2.1.3. Termodinamička analiza Hammettove jednađbe.....	9
2.2. Povezanost parametara s mehanizmima reakcija.....	11
2.2.1. Izmijenjene konstante supstituenta.....	12
2.2.2. Reakcije slobodnih radikala i reakcije bez separacije naboja.....	15
2.3. Primjena Hammettovih parametara	16
2.3.1. Nekovalentne interakcije aromata	16
2.3.2. Povezanost parametara i infracrvenog spektra	19
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXI

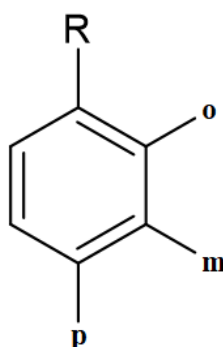
§ Sažetak

Hammettovi parametri od velikog su značaja za granu fizikalne-organske kemije. Hammettova jednadžba razjašnjava utjecaj supstituenta na ravnotežu i brzinu reakcije. Dva su Hammettova parametra. Parametar σ naziva se još i konstanta supstituenta. Kao što mu naziv kaže, on ovisi o svojstvima supstituenta te kvantitativno opisuje utjecaj supstituenta na raspodjelu elektrona unutar benzenske jezgre. Parametar ρ ili reakcijska konstanta je mjera osjetljivosti reakcije na supstituent. Ovisi o temperaturi i otapalu, tj. o uvjetima u kojima se reakcija odvija. Hammettovi parametri od velike su pomoći u shvaćanju mehanizama reakcija na benzenskom prstenu i utjecaja pojedinih supstituenata na same mehanizme. Iako su definirani na benzojevoj kiselini i njenim derivatima, mogu se primijeniti na brojne druge sustave. Mogu se također koristiti za predviđanje pomaka frekvencije i promjene intenziteta vrpce u infracrvenom spektru. Također se koriste u biokemijskim reakcijama za opis interakcija aromatskih spojeva međusobno, ali i s kationima i anionima. Još uvijek nisu točno obrazloženi razlozi zašto Hammettovi parametri daju točna predviđanja za neka područja u kojima se koriste.

§ 1. UVOD

L. P. Hammett jedan je od začetnika fizikalne-organske kemije. Rođen je 1894. godine u Delaweru u SAD-u. Studirao je analitičku i organsku kemiju na Harvardu. Nakon prvog svjetskog rata počeo se baviti istraživačkim radom. Njegov doprinos znanosti je neupitan. Jedan od njih je koncept super-kiselosti, tj. utjecaj polarnosti otapala na kiselost iz kojeg proizlazi jednadžba kiselosti pomoću koje je proučavao utjecaj koncentracija kiselina na brzine kiselokataliziranih reakcija i pomoću koje se mjeri aktivitet vode u otopinama superkiselina. Kako je protonacija karbonilne skupine prvi korak u kiselokataliziranim mehanizmima, Hammett je pomoću svoje jednadžbe kiselosti odredio pK acetofenona i benzojeve kiseline. Danas je to vrlo lako pomoću UV spektrofotometra jer se UV spektar karbonilnih skupina mijenja pri protonaciji, no u doba kad je Hammett to proučavao nije postojao takav spektrofotometar stoga je njegovo istraživanje impresivno.¹

Hammettova knjiga Fizikalna-organska kemija, izdana 1940. godine, utvrdila je polje fizikalne-organske kemije te značajno promijenila razumijevanje mehanizama reakcija i utjecaja stereokemije na samu reakciju. Doprinos o kojem će biti riječi dalje u ovom radu je jednadžba nazvana po njemu, Hammettova jednadžba i parametri σ i ρ koji se njome definiraju. Hammettova jednadžba opisuje povezanost ravnoteže i brzine reakcija sa strukturom supstituiranih aromatskih spojeva. Osnova istraživanja je benzenski prsten s reakcijskim centrom na bočnom ogranku. Supstituenti se mogu nalaziti na tri položaja koje nazivamo *orto*-, *meta*- i *para*- položaj (slika 1).



Slika 1. Položaji supstituenata na derivatu benzena.

Ovisno o vrsti supstituenata na benzenskom prstenu položaji su različito stabilizirani tj. različita im je reaktivnost. Hammettovim parametrima kvantificira se taj utjecaj što pridonosi razumijevanju mehanizma različitih reakcija.^{1,2}

§ 2. HAMMETTOVI PARAMETRI

2.1. Definicija Hammettovih parametara

2.1.1. Hammettovi parametri i jednažba

Drugi naziv za Hammettovu jednažbu je $\sigma\rho$ jednažba. Pomoću Hammettove jednažbe moguće je kvantitativno razjasniti doprinos induktivnog i rezonancijskog efekta određenog supstituenta na promijene standardne reakcijske Gibbsove energije, odnosno energije aktivacije pri različitim reakcijama. Takve promjene standardne Gibbsove energije proporcionalne su logaritmu koeficijenta brzina reakcija ili konstanti ravnoteža reakcija te Hammettova jednažba glasi:

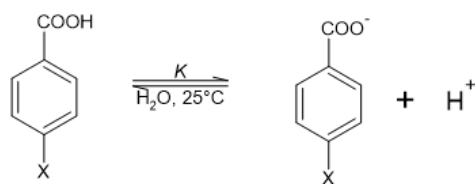
$$\log \frac{k_s}{k_o} = \sigma\rho$$

gdje je σ konstanta supstituenta, k_s i k_o su koeficijenti brzina reakcija, a ρ je reakcijska konstanta. Jednažba se koristi za objašnjenje elektronskih i steričkih efekata te načina na koje supstituenti utječu na brzinu reakcije i položaj ravnoteže.²⁻⁴

Hammettov parametar σ ili konstanta supstituenta može se definirati je pomoću konstanti ravnoteža reakcija ionizacije supstituirane i nesupstituirane molekule standarda, tj. pomoću njihovih pK_a vrijednosti na sljedeći način:

$$\sigma = \log \frac{K_s}{K_o} = \log K_s - \log K_o = -pK_{a,s} + pK_{a,o}$$

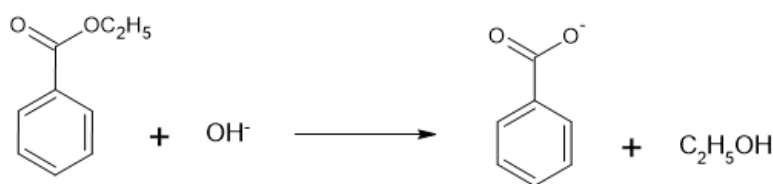
Primarno korištena molekula standarda je benzojeva kiselina pa K_s predstavlja ionizacijsku konstantu derivata benzojeve kiseline s različitim supstituentima u različitim položajima, dok je K_o ionizacijska konstanta benzojeve kiseline. Na slici 2. prikazana je jednažba reakcije disocijacije derivata benzojeve kiseline sa supstituentom na *para*- položaju. U tablici 1. navedene su vrijednosti σ za dva primjera supstituenata u *meta*- i *para*- položaju. Elektron-odvlačeće skupine, kao što je $-\text{NO}_2$ povećavaju konstantu ravnoteže disocijacije, tj. smanjuju pK_a vrijednost u odnosu na benzojevu kiselinu te je njihova σ vrijednost pozitivna. Elektron-donirajuće skupine, kao što je $-\text{CH}_3$ smanjuju konstantu ravnoteže, povećavaju pK_a vrijednost u odnosu na benzojevu kiselinu stoga je njihova σ vrijednost negativna.

Slika 2. Disocijacija *para*-supstituirane benzojeve kiseline u vodenoj otopini, $v=25^{\circ}\text{C}$.²Tablica 1. $\text{p}K_{\text{a}}$ i σ vrijednosti za vodenu otopinu benzojeve kiseline i njezinih derivata sa supstituentima u *meta*- i *para*- položaju.²

X	$\text{p}K_{\text{a}}$ (<i>meta</i>)	$\text{p}K_{\text{a}}$ (<i>para</i>)	σ_{m}	σ_{p}
NO_2	3,50	3,43	0,71	0,78
CH_3	4,28	4,38	-0,07	-0,17

Supstituent vezan na benzensku jezgru utječe na raspodjelu elektrona unutar jezgre. Utjecaj supstituenta može se kvantitativno izraziti pomoću konstante σ . Elektronski utjecaj može se podijeliti na induktivni i rezonantni. Induktivni utjecaj supstituenta dolazi iz polarizacije σ -veze kojom je vezan za benzenski prsten, tj. na sp^2 ugljikov atom prstena. Kako se orbitale u σ -vezi preklapaju s osi veze, preklapanje je učinkovito i veza je jaka. σ -orbitale okomite su na π -orbitale te je njihova interakcija minimalna. Elektroni takve veze su niske polarizabilnosti, a samim time je i induktivni učinak kojem doprinose malen. Kako je doprinos induktivnom učinku malen, za njega se može reći da je konstantan, tj. da se neće značajno promijeniti vezanjem neke druge skupine na benzensku jezgru. Rezonancijski utjecaj uključuje interakciju orbitala supstituenta koje su u istoj ravnini kao i orbitale π -elektrona benzenskog prstena. Rezonancijski učinak očituje se na *orto*- i *para*- položajima. Induktivni utjecaj supstituenta na *meta*- i *para*- položaju je jednak stoga je σ_{m} aproksimacija veličine induktivnog učinka, a $\sigma_{\text{p}} - \sigma_{\text{m}}$ kvantitativna procjena rezonancijskog utjecaja.²⁻⁴

Hammettova jednadžba vrijedi za mnoge reakcije, jedna od njih je bazna hidroliza etilbenzoata u vodenoj otopini etanola masenog udjela $w=85\%$, pri 25°C prikazana na slici 3. U tablici 2 prikazane su σ vrijednosti etilbenzojeve kiseline bez supstituenata i s nekoliko različitih supstituenata te vrijednosti koeficijenta brzine reakcije hidrolize.

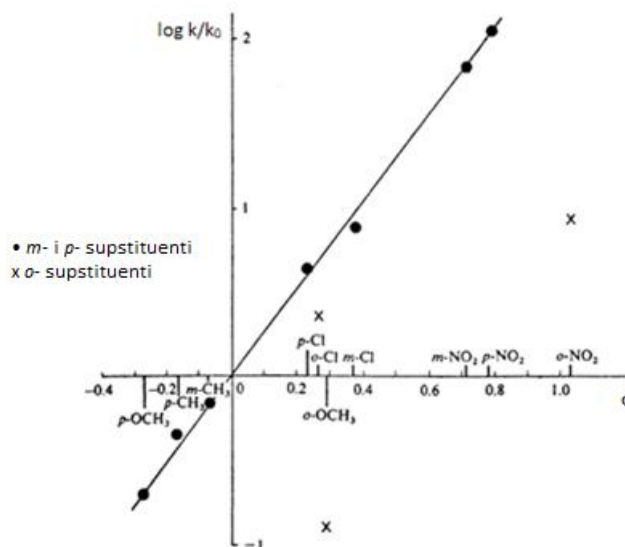


Slika 3. Bazna hidroliza etil-benzoata u vodenoj otopini etanola masenog udjela $w=85\%$, $v=25^\circ\text{C}$.

Tablica 2. Vrijednosti koeficijenta brzina reakcija bazne hidrolize za različito supstituiran etilbenzoat u vodenoj otopini etanola, $w=85\%$, $v=25^\circ\text{C}$ i σ vrijednosti za *orto*-supstituirane derivate benzojeve kiseline².

supstituent	$10^5 k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	supstituent	$10^5 k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
H	62,1	<i>p</i> -Cl	267
<i>o</i> -OCH ₃	7,8	<i>o</i> -Cl	139
<i>p</i> -OCH ₃	12	<i>m</i> -Cl	477
<i>m</i> -CH ₃	43	<i>o</i> -NO ₂	541
<i>p</i> -CH ₃	28	<i>m</i> -NO ₂	4290
		<i>p</i> -NO ₂	7200
σ (<i>o</i> -CH ₃) = 0,29	σ (<i>o</i> -Cl) = 0,26	σ (<i>o</i> -NO ₂) = 1,03	

Na slici 4. prikazana je ovisnost logaritma koeficijenta brzine reakcije bazne hidrolize o konstanti σ iz čega je vidljivo da rezultati dobiveni za *orto*-supstituirane derivate ne slijede linearni trend koji prate *meta*- i *para*-supstituenti. *Orto*-supstituenti označeni su na slici znakom X. Uzrok tog neslaganja su steričke interakcije supstituenta na *orto*-položaju i reakcijskog centra, stoga se rezultati prikupljeni za *orto*-supstituirane derivate izbacuju iz računa budući da u tom slučaju ne vrijedi Hammettova jednadžba. Hammettova jednadžba pokazuje izvanredne vrijednosti u slučaju *meta*- i *para*-supstituiranih aromatskih spojeva. Ovakva linearna ovisnost implicira da se položaj prijelaznog stanja nije promijenio, iako se promijenio supstituent.^{2,5}



Slika 4. Prikaz ovisnosti logaritma omjera koeficijenata brzina reakcija bazne hidrolize i Hammettovog parametra σ za različito supstituirani etil-benzoat u vodenoj otopini etanola, $v=25^\circ\text{C}$. Grafički prikaz je preuzet i prilagođen iz literarnog izvora 2.

Prema Hammettovoju jednadžbi i grafičkom prikazu na slici 4. konstanta ρ odgovara nagibu pravca koji prikazuje ovisnost logaritma koeficijenata brzina reakcija o σ . ρ se naziva reakcijska konstanta. Mjera je osjetljivosti ravnoteže reakcije s obzirom na supstituente. Za disocijaciju benzojeve kiseline u vodi pri 25°C ona iznosi 1,00. U slučaju bazne hidrolize etil-benzoata reakcijska konstanta je pozitivna, što se očituje rastućim pravcem na Slici 4. Pozitivna vrijednost ρ znači da supstituent koji je elektron donirajući usporava reakciju, dok je elektron odvlačeći supstituent ubrzava. Ako je vrijednost ρ negativna efekti supstituenata su obrnuti. Na vrijednost ρ utjecat će i otapalo u kojem se reakcija događa. Smanjenjem dielektrične konstante otapala dolazi do smanjene stabilizacije naboja od strane otapala što dovodi do veće osjetljivosti na utjecaj supstituenta i povećanja ρ . Za razliku od vrijednosti ρ , otapalo nema veliki utjecaj na vrijednost σ .²⁻⁵

U slučaju ireverzibilnih reakcija promatra se ravnoteža između osnovnog i prijelaznog stanja. Ako nastanak prijelaznog stanja zahtjeva doniranje elektrona s reakcijskog bočnog ogranka na benzenskom prstenu, onda elektron odvlačeći supstituenti ubrzavaju reakciju i vrijednost ρ je pozitivna. Ukoliko pri nastajanju prijelaznog stanja dolazi do doniranja elektrona s reakcijskog bočnog ogranka do ubrzanja reakcije i pozitivne vrijednosti ρ dolazi uz elektron donirajući supstituent. Vrijednost ρ konstante je indikator količine nastalog naboja na atomu

reakcijskog bočnog ogranka na benzenskom prstenu pri prijelazu iz osnovnog u pobuđeno stanje. Niske vrijednosti ρ često upućuju na mehanizam koji uključuje radikalski međuprodukt ili neki drugi mehanizam u kojem dolazi do malog razdvajanja naboja.

Reakcijska konstanta ovisi o uvjetima u kojima se reakcija provodi prema jednadžbi:

$$\rho = \frac{\frac{B_1}{D} + B_2}{RTd^2}$$

R je opća plinska konstanta, T je termodinamička temperatura, D je dielektrična konstanta otapala u kojem se reakcija provodi, a d je udaljenost supstituenta i reakcijskog mjesta. B_1 i B_2 su parametri koji ovise elektrostatskim interakcijama derivata benzena koji reagira i okoline te o promjeni naboja na reakcijskom bočnom ogranku.^{2,4,5}

2.1.2. Elektronski doprinos σ konstanti

Detaljniji uvid u elektronski doprinos razlikuje četiri važna faktora. Oni su: dipolni utjecaj supstituenta koji vodi do efekta polja, tj. polarizacije molekule kroz prostor, razlika u elektronegativnosti supstituenta i atoma na koji je vezan koja vodi do induktivnog učinka, prijenos naboja između orbitala supstituenta i orbitala na koje je vezan koji vodi do rezonancije ili hiperkonjugacije i polarizabilni efekt koji ima relativno mali utjecaj osim u slučaju velikih ugljikovodičnih supstituenata.^{2,6} Za pretpostavku vrijednosti ovih efekata koriste se razni teoretski modeli. Jedan od modela koristi globalni elektrofilni indeks ω koji je povezan sa stabilizacijom sustava kada mu se doda naboj.

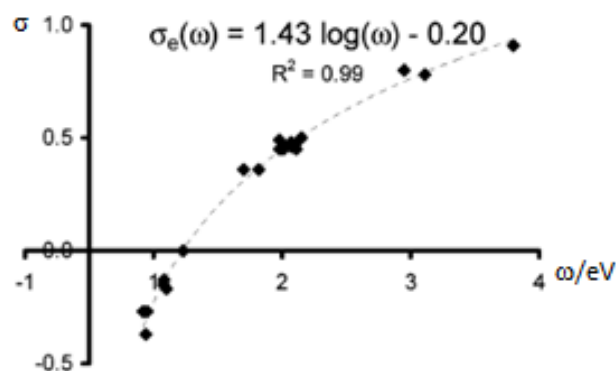
$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

Pri tome je μ je elektrokemijski potencijal, a η kemijska gustoća. Utjecaj globalnog elektrofilnog indeksa na elektronski doprinos Hammettovoju konstanti supstituenta, $\sigma_e(\omega)$ može se dobiti iz statističke analize. Analiza uspoređuje eksperimentalne σ vrijednosti i elektrofilni indeks ω pojedinih molekula, a provedena je na nizu supstituiranih etilena s raznim funkcionalnim skupinama. Za analizu su korišteni etileni zbog dvostruke veze koja je sastavni dio benzenskog prstena. Upotrijebljene su 42 različite funkcionalne skupine. Vrijednosti ω za derivate etilena izračunate su pomoću računalne metode B3LYP/6-31G*. U tablici 2. navedene su vrijednosti ω i eksperimentalne vrijednosti σ .⁶

Tablica 2. Vrijednosti elektrofilnog indeksa ω , Hammettove konstante σ te računalno izračunatog elektronskog doprinosa Hammettovom parametru $\sigma_e(\omega)$ pomoću metode B3LYP/6-31G* za 42 različite funkcionalne skupine na etilenu.⁶

		ω/eV	σ	$\sigma_e(\omega)$			ω/eV	σ	$\sigma_e(\omega)$
1	S(CH ₃) ₂ ⁺	6,01	0,90	1,31	22	CF ₃	1,31	0,54	0,37
2	P(CH ₃) ₃ ⁺	5,43	0,73	1,25	23	N ₃	1,30	0,08	0,36
3	N(CH ₃) ₃ ⁺	5,00	0,82	1,20	24	C(CF ₃) ₃	1,26	0,55	0,34
4*	NO	3,30	0,91	0,94	25*	CONHCH ₃	1,20	0,36	0,31
5*	NO ₂	2,61	0,78	0,79	26	Ph	1,13	-0,01	0,28
6*	COCF ₃	2,45	0,80	0,76	27	OCOCH ₃	1,01	0,31	0,21
7	CBr ₃	1,98	0,29	0,62	28	Cl	0,91	0,23	0,14
8	COPh	1,96	0,43	0,62	29	SCH ₃	0,90	0,00	0,13
9	CHO	1,83	0,42	0,57	30	Br	0,89	0,23	0,13
10	CN	1,74	0,66	0,54	31	Si(CH ₃) ₃	0,83	-0,07	0,08
11*	COCH ₃	1,65	0,50	0,51	32*	H	0,73	0,00	0,00
12	C ₆ F ₃	1,62	0,27	0,50	33	F	0,68	0,06	-0,04
13*	COOH	1,61	0,45	0,50	34	SH	0,65	0,15	-0,07
14*	COCH(CH ₃) ₂	1,60	0,47	0,48	35*	CH ₃	0,60	-0,17	-0,12
15*	COC ₂ H ₅	1,57	0,48	0,48	36*	C ₂ H ₅	0,58	-0,15	-0,14
16*	CCl ₃	1,57	0,46	0,48	37*	Pr	0,58	-0,13	-0,14
17*	CO ₂ CH ₃	1,51	0,45	0,46	38*	OSi(CH ₃) ₃	0,45	-0,27	-0,30
18*	NC	1,48	0,49	0,44	39*	OH	0,44	-0,37	-0,31
19*	CO ₂ C ₂ H ₅	1,48	0,45	0,44	40*	OCH ₃	0,42	-0,27	-0,34
20	SiH ₃	1,33	0,10	0,38	41	NH ₂	0,30	-0,66	-0,55
21*	CONH ₂	1,32	0,36	0,37	42	N(CH ₃) ₂	0,27	-0,82	-0,61

Izračunate vrijednosti doprinosa elektrofilnog koeficijenta ω na konstantu susptituenta $\sigma_e(\omega)$ uspoređene su s eksperimentalim podacima σ . Na slici 5 prikazana je krivulja sa 20 odabranih spojeva, u tablici označenih sa zvjezdicom.



Slika 5. Logaritamski trend ovisnosti Hammettova parametra σ o elektrofilnom koeficijentu ω za niz odabranih susptituiranih etilena. Grafički prikaz je preuzet i obrađen iz literaturnog izvora 6.

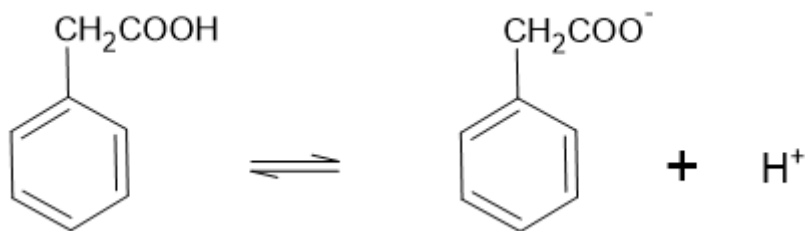
Utjecaj koeficijenta ω na konstantu supstituenta opisan je logaritamskom krivuljom. Jednadžba krivulje je:

$$\sigma_e(\omega) = 1,43 \log \omega - 0,20$$

Nisu prikazani podaci za sva 42 spoja zbog velikih odstupanja nekih podataka od eksperimentalnih vrijednosti. Razlika izračunatih i eksperimentalnih vrijednosti može se pripisati utjecaju otapala koji je teško u potpunosti uzeti u obzir računalnim tehnikama. Za grafički prikaz odabrani su oni koji se dobro slažu s eksperimentalnim vrijednostima. U slučaju velikih pozitivno nabijenih skupina kao što su $S(CH_3)_2^+$, $P(CH_3)_3^+$ i $N(CH_3)_3^+$ računalne vrijednosti elektronskog doprinosa veće su od eksperimentalnih. Eksperimentalne vrijednosti su niže jer dolazi do stabilizacije pozitivnog naboja od strane molekula otapala. Kada su u pitanju karbonilne i karboksilne skupine računalna metoda daje dobra poklapanja s eksperimentalnim vrijednostima.⁶

2.1.3. Termodinamička analiza Hammettove jednadžbe

Termodinamička analiza Hammettove jednadžbe dublje objašnjava vezu Hammettovih parametara i standardne reakcijske Gibbsove energije. Hammettova jednadžba proučava efekt supstituenata na ionizaciju supstituirane benzojeve kiseline u otopini, prikazanu na slici 2, kao i efekt na disocijaciju fenil-octene kiseline prikazane na slici 6. Konstanta te reakcije je K .



Slika 6. Disocijacija fenil-octene kiseline

Hammettova jednadžba glasi:

$$\Delta \log K^\circ = \sigma \rho$$

Izraz za standardnu reakcijsku Gibbsovu energiju je

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -2,3 RT \log K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ - \Delta_r G_0^\circ = -2,3 RT \sigma$$

$\Delta_r G^\circ$ je promjena standardne reakcijske Gibbsove energije disocijacije supstituirane benzojeve kiseline, a $\Delta_r G_0^\circ$ disocijacije ne supstituirane benzojeve kiseline. Vrijednost ρ za disocijaciju benzojeve kiseline je 1,00. Slično tome, ako je $\Delta_r G^{\circ'}$ promjena standardne reakcijske Gibbsove energije supstituirane fenil-octene kiseline, a $\Delta_r G_0^{\circ'}$ ne supstituirane fenil-octene kiseline dobije se jednadžba:

$$\Delta_r G^{\circ'} - \Delta_r G_0^{\circ'} = -2,3 RT \sigma \rho$$

Iz tih dviju jednadžbi dobije se linearna povezanost promijene standardne reakcijske Gibbsove energije dodatkom nekog supstituenta s promjenom standardne reakcijske Gibbsove energije sustava benzojeve kiseline dodatkom istog tog supstituenta.

$$\Delta_r G^{\circ'} - \Delta_r G_0^{\circ'} = \rho(\Delta_r G^\circ - \Delta_r G_0^\circ)$$

$$\Delta \Delta_r G^{\circ'} = \rho(\Delta \Delta_r G^\circ)$$

Ova veza vrijedi samo u slučaju u kojem se, unatoč promjenama reakcijskih uvjeta, ne mijenja mehanizam reakcije. Iz navedenih podataka može se dobiti veza Hammettovih parametara s promjenama standardne reakcijske entalpije, ΔH° i entropije ΔS° .

$$\Delta \Delta_r G^{\circ'} = \Delta \Delta_r H^{\circ'} - T \Delta \Delta_r S^{\circ'}$$

$$\Delta \Delta_r H^{\circ'} - T \Delta \Delta_r S^{\circ'} = \rho(\Delta \Delta_r G^\circ)$$

Da bi zadnja jednadžba vrijedila, ili promijena entalpije mora biti jednaka nuli, tj. vezanje supstrata ne utječe na entalpiju, ili promjena entropije mora biti jednaka nuli, tj. promijena supstrata ne mijenja entropiju. Ove dvije mogućnosti nisu vjerojatne. Treća opcija je da

promijenom supstrata dolazi do promjene entalpije koja je proporcionalna promjeni entropije. U slučajevima blisko povezanih ravnoteža i brzina reakcije to najčešće je tako. Uvodi se parametar β definiran kao konstanta proporcionalnosti između $\Delta\Delta H^\circ$ i $\Delta\Delta S^\circ$. $\Delta\Delta H^\circ_0$ je hipotetska vrijednost $\Delta\Delta H^\circ$ u slučaju kada je $\Delta\Delta S^\circ$ jednaka nuli.

$$\Delta\Delta H^{\circ'} = \Delta\Delta H^{\circ'}_0 + \beta\Delta\Delta S^{\circ'}$$

$$\Delta\Delta G^{\circ'} = \Delta\Delta H^{\circ'}_0 + (\beta - T)\Delta\Delta S^{\circ'}$$

$$\Delta\Delta S^{\circ'} = \frac{\Delta\Delta H^{\circ'} - \Delta\Delta H^{\circ'}_0}{\beta}$$

$$\Delta\Delta H^{\circ'} \left(1 - \frac{T}{\beta}\right) - \Delta\Delta H^{\circ'}_0 = \rho(\Delta\Delta G^\circ)$$

Kada je $\beta = T$, promjena slobodne energije biti će jednaka, neovisno o supstituentu. Ako se promatraju ravnoteže, β je izoravnotežna temperatura, a ako se promatraju brzine reakcija β je izokinetička temperatura. Kada je temperatura blizu izoravnotežne temperature, ρ postaje jednak nuli. Ako je temperatura ispod temperature β onda je predznak ρ suprotan predznaku od onoga kada je temperatura iznad temperature β . Vrijednosti ρ veće od 1 i manje od -1 ukazuju na značajnu preraspodjelu naboja u mehanizmu reakcije.^{2,5,7}

2.2. Povezanost parametara s mehanizmima reakcija

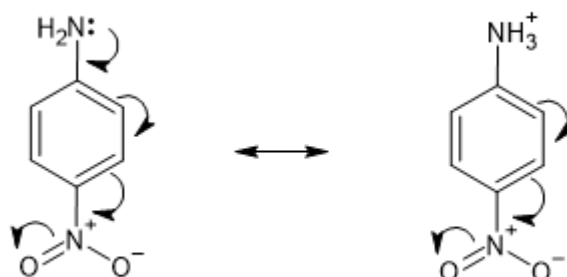
Do sada je u testu bilo riječi o računanju vrijednosti Hammettovih parametara pomoću poznatih mehanizama reakcija, no vrijedi i obrat. U nekim slučajevima vrijednost reakcijske konstante ρ te vrsta i vrijednost konstante supstituenta σ koje se koriste za povezivanje efekta supstituenta na benzenskom prstenu i brzina reakcije na reakcijskom bočnom ogranku mogu dati dodatne informacije vezane uz mehanizam dane reakcije.

Predznak parametra ρ daje osnovne informacije o vrsti mehanizma. Apsolutna vrijednost parametra ukazuje na količinu razdvajanja naboja odnosno vrstu međuprodukta. U kompliciranim mehanizmima može ukazati na korak koji određuje brzinu. Tip σ konstante koji se koristi također ukazuje na vrstu mehanizma. Konstanta σ^+ odgovara elektron deficitarnom reakcijskom centru, a σ^- elektron bogatom. Ako derivati benzena na sebi nose nekoliko bočnih ograna, usporedbom σ_m i σ_p vrijednosti može se odrediti onaj na kojem se događa reakcija.^{2,8}

2.2.1. Izmijenjene konstante supstituenta

Rezonantna stabilizacija između supstituenta i reakcijskog bočnog ogranka uvelike utječe na odstupanja pojedinih reakcija od prvobitne jednadžbe. Kao što je navedeno u prethodnim odlomcima, za odstupanja nije zaslužna samo rezonantna stabilizacija već i promjene u konjugaciji do kojih dolazi zbog velike polarizabilnosti π sustava elektrona. Uz to, Hammettova jednadžba ne može korelirati brzine reakcija u slučaju promjene položaja prijelaznog stanja pod utjecajem supstituenta, kao ni ravnoteže u slučaju promijene strukture zbog utjecaja supstituenta. Zbog takvih specifičnih interakcija i slučajeva javlja se potreba za korištenjem različitih preinaka konstanti supstituenata koje će biti prikazane na konkretnim primjerima.²

Konstanta ρ disocijacije anilinskog kationa u vodi pri 25°C iznosi 2,77. Konstanta σ za *p*-nitroanilin iznosi 0,78. Prema Hammettovoju jednadžbi iz tih se podataka dobije vrijednost logaritma omjera konstanti ionizacije za *p*-nitroanilin i nesupstituirani anilin koji iznosi 2,16. Eksperimentalno opažena vrijednost logaritma je 3,52 što ne odgovara izračunatoj vrijednosti i izlazi iz okvira eksperimentalne pogreške. Prema eksperimentalnim podacima vrijednost σ iznosi 1,27. Pretpostavka je da do razlike dolazi zbog konjugacije uzrokovane slobodnim elektronskim parom amino skupine u *p*-nitroanilinu do koje ne dolazi u slučaju kationa. Konjugacija uzrokuje dodatnu stabilnost i smanjuje bazičnost molekule. U skladu s tom pretpostavkom, u slučaju *m*-nitroanilina ne dolazi do pogreške jer ne dolazi do konjugacije i stabilizacije *meta*- položaja. Za *m*-nitroanilin nije potrebna korekcija σ -vrijednosti. Na slici 7. je prikazana reakcija protoniranja *p*-nitroanilina te rezonantna stabilizacija protonirane i deprotonirane molekule.^{2,8}



Slika 7. Protoniranje *p*-nitroanilina i rezonantna stabilizacija molekula.

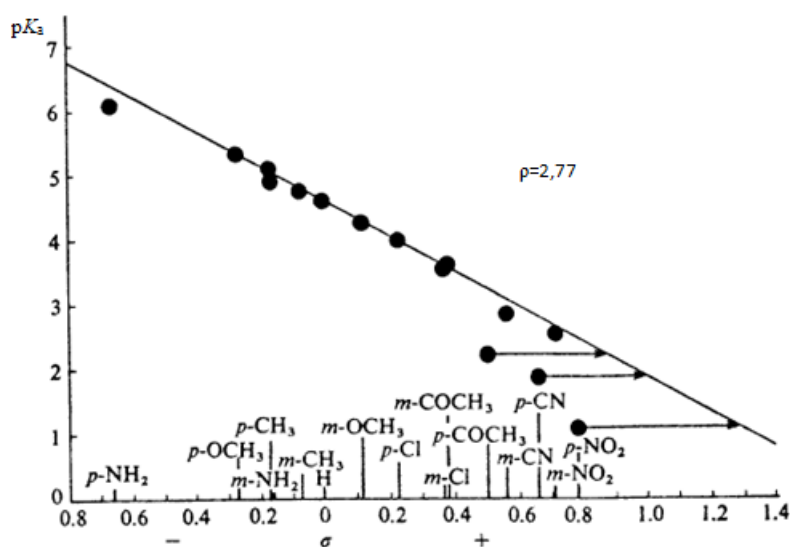
Tablica 3. pK_a vrijednosti *meta*- i *para*- supstituiranih anilina²

Supstituent	pK_a	Supstituent	pK_a
<i>m</i> -NO ₂	4.58	<i>m</i> -CH ₃	4.73
<i>p</i> -NO ₂	2.50	<i>p</i> -CH ₃	5.08
<i>m</i> -COCH ₃	1.06	<i>m</i> -OCH ₃	4.23
<i>p</i> -COCH ₃	3.55	<i>p</i> -OCH ₃	5.34
<i>m</i> -CN	2.21	<i>m</i> -NH ₂	4.88
<i>p</i> -CN	2.76	<i>p</i> -NH ₂	6.08
<i>m</i> -Cl	1.76		
<i>p</i> -Cl	3.52		

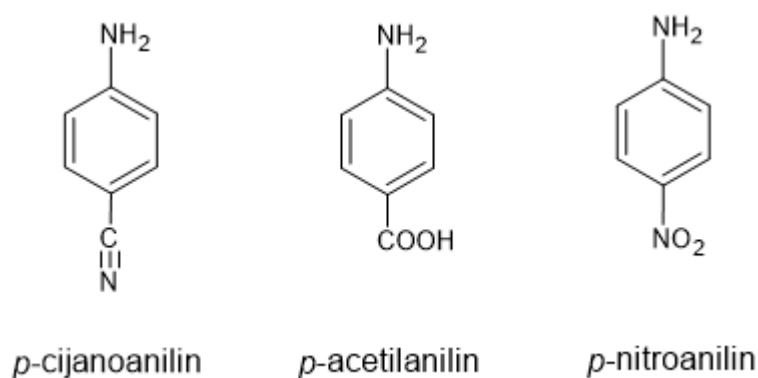
Tablica 4. σ i σ^- vrijednosti za supstituente iz tablice 3.²

Supstituent	σ	σ^-	$(\sigma^- - \sigma)$
CHO	0.43	1.03	0.60
COOC ₂ H ₅	0.45	0.68	0.23
COCH ₃	0.5	0.84	0.34
CN	0.66	0.88	0.22
CF ₃	0.54	0.74	0.20
NO ₂	0.78	1.27	0.49

U tablici 3. prikazane su pK_a vrijednosti niza *meta*- i *para*-supstituiranih anilina, a u tablici 4. σ i povišene σ^- vrijednosti tih supstituenata. Na slici 8. prikazan je trend *meta*- i *para*-supstituenata u odnosu na nekorrigirani parametar σ . 3 molekule koje ne odgovaraju trendu su *p*-cijanoanilin, *p*-acetilanilin i *p*-nitroanilin prikazane su na slici 9. Kod svih molekula dolazi do prethodno objašnjene stabilizacije molekule te je potrebno korigirati njihove σ vrijednosti. Do ovog efekta dolazi u slučaju elektron-odvlačćih skupina.^{2,5}

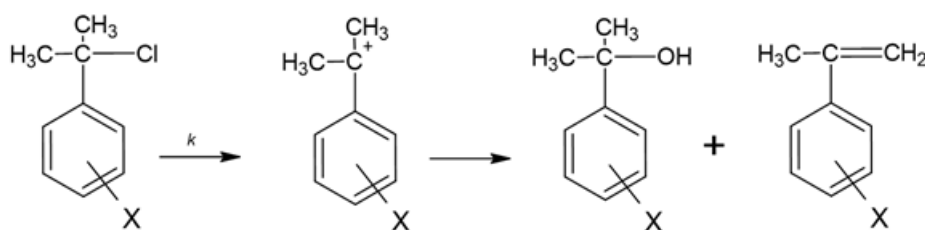


Slika 8. Prikaz pK_a vrijednosti za aniline supstituirane na *meta*- i *para*- položaju u ovisnosti o konstanti supstituenta σ . Grafički prikaz je preuzet iz literarnog izvora 2.

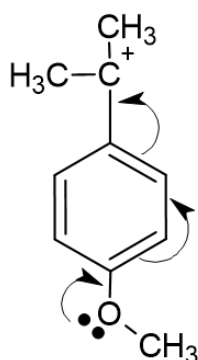


Slika 9. Prikaz *para*- supstituiranih anilina koji odstupaju od trenda prikazanog na slici 8.

Suprotan efekt događa se u slučaju elektron donirajuće skupine. Dolazi do stvaranja reakcijskog centra s nedostatkom elektrona koji je u konjugaciji s benzenskom jezgrom. Vrijednosti parametra σ u ovom slučaju daju previsoke brojke, te je konstantu potrebno korigirati smanjenjem vrijednosti. Tako novonastala konstanta označava se sa σ^+ . Ovom efektu odgovara reakcija S_N1 hidrolize supstituiranog fenil-dimetil-karbinil klorida u vodenoj otopini acetona masenog udjela $w = 10\%$ pri 25°C prikazana na slici 10. U toj reakciji nastaje karbokationski međuprodukt. Ako je supstituent ove reakcije metoksi-skupina dolazi do konjugacije međuprodukta reakcije, koja nije prisutna u početnoj molekuli reaktanta, prikazanoj na slici 11.



Slika 10. Hidroliza supstituiranog fenil-dimetilkarbonil klorida u vodenoj otopini acetona masenog udjela $w = 10\%$, $\theta = 25^\circ\text{C}$



Slika 11. Rezonantna stabilizacija karbokationskog međuprodukta kada je supstituent metoksi skupina.²

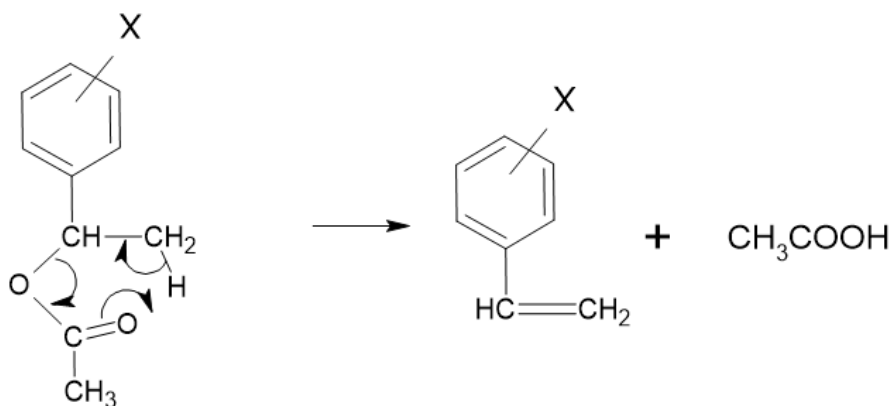
Vrijednost reakcijske konstante ρ izračuna se koristeći σ vrijednosti za meta položaje s obzirom da u slučaju meta položaja ne dolazi do konjugacije i nisu potrebne korekcije na σ vrijednosti. Iz tako određene ρ vrijednosti, računa se korigirana σ^+ vrijednost prema Hammettovoj jednadžbi:²

$$\log \frac{k_s}{k_0} = \rho \sigma^+$$

2.2.2. Reakcije slobodnih radikala i reakcije bez separacije naboja

Hammettovi parametri koriste se i u slučajevima homolitičkog cijepanja veze, tj. u slučajevima radikalskih mehanizama reakcija. Vrijednost parametra ρ niža je nego pri reakcijama heterolitičkog cijepanja. Najbolja korelacija postiže se upotrebom σ^+ parametra, što ukazuje da je prijelazno stanje ionskog karaktera.²

Reakcija bez separacije naboja također pokazuje povezanost sa σ parametrom. Reakcije bez separacije naboja karakteristične su zbog toga što se transfer elektrona s više centara događa u jednom koraku. Primjer takve reakcije prikazan je na slici 12.



Slika 12. Primjer reakcije bez separacije naboja

U slučaju reakcija bez separacija naboja koje se odvijaju u plinovitom stanju postignuta je izvrsna korelacija s σ^+ konstantom. Ta korelacija je osobito interesantna s obzirom da su Hammettove konstante definirane pri sobnoj temperaturi u polarnim otapalima.

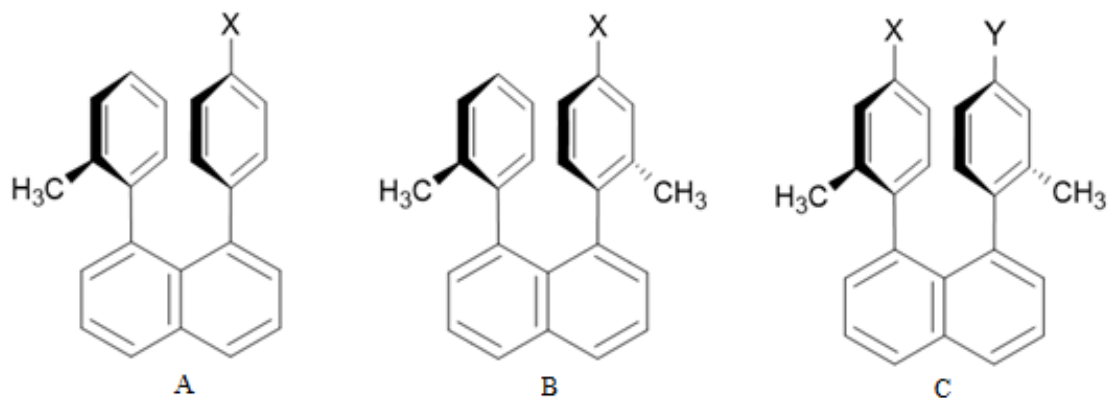
2.3. Primjena Hammettovih parametara

2.3.1. Nekovalentne interakcije aromata

Nekovalentne interakcije aromatskih spojeva važne su za mnoge kemijske i biokemijske reakcije. Vrlo su važne u prepoznavanju enzima i supstrata, definiranju tercijarne strukture proteina, slaganju baza u DNA i RNA te u prijenosu signala. Nekovalentne interakcije aromata s drugim aromatom, kationima i anionima mogu se opisati pomoću Hammettove konstante supstituenta σ . Nije sasvim jasno zašto Hammettov parametar daje dobra predviđanja za takve interakcije, no mnoga istraživanja pokazala su da je tako.⁹

Interakcije između arena kompleksne su i uključuju različite sile koje doprinose ukupnom vezanju: elektrostatske, induksijske, disperzne i sile odbijanja. Parametar σ opisuje upravo elektrostatski učinak na aromatski prsten. Javlja se takozvano σ - π privlačenje između dva aromatska prstena. Prilikom sinteze niza 1,8–diarilnaftalena primijećena je korelacija energija

rotacije s Hammettovim σ_p parametrom. Sintetiziran je niz disupstituiranih naftalena oblika A i B sa slike 13. i izmjerena energija rotacije arilnih skupina.



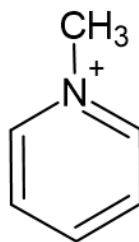
Slika 13. 1,8-diarilnaftaleni različito supstituirani.

Kao supstituenti su korištene neke elektron donirajuće skupine kao što je metoksi ili amino skupina te elektron odvlačeće skupine kao što je nitro ili cijano skupina. Pomoću Hammettove konstante, koja u sebi sadrži informaciju o sposobnosti supstituenta da donira ili odvlači elektrone s aromatskog centra, omogućeno je bolje razumijevanje energija rotacije. Povećanjem sposobnosti supstituenta da odvuče elektrone s aromatskog centra povećava se i energija rotacije jer dolazi do stabilizacije osnovnog stanja molekule. Ta korelacija dovodi do zaključka da između dvije arilne skupine postoje interakcije elektrostatske prirode.

Za proučavanje utjecaja prijenosa naboja korišteni su supstituirani *sin* i *anti* 1,8 – diarilnaftaleni čija je struktura također prikazana na slici 13. (C). Praćena je promjena energije aktivacije za epimerizaciju tih spojeva. Primijećen je isti trend kao i kod struktura A i B. Elektron odvlačeći supstituenti stabiliziraju osnovno stanje i povećavaju energiju aktivacije. Primijećena je korelacija sa sumom Hammettovih σ_p parametara za dva supstituenta. Korelacija parametra σ_p i energija rotacije i epimerizacije sugerira da su elektrostatske interakcije dominantne interakcije arena.

Interakcije između kationa i π elektrona aromatskog prstena važne su za stabilnost proteina. Na primjeru kationa *N*-metilpiridina (slika 14) s raznim supstituentima kao što su NO_2 i $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ primijećena je korelacija energije vezanja kationa i π elektrona arena sa σ_p parametrom. Usporedba interakcija kationa i π -elektrona arena s interakcijama između arena

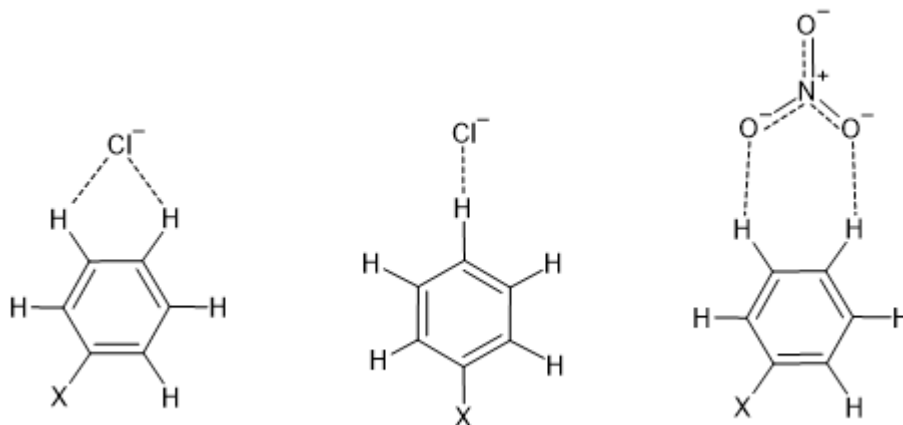
upućuje da su vezanja kationa i π elektrona mnogo osjetljivija na supstituente nego u slučaju vezanja arena.



Slika 14. *N*-metilpiridinijev kation

Kod interakcija π elektrona i kationa kao što su kationi litija, natrija, kalija, berilija i magnezija dolazi do korelacije s takozvanim ukupnim Hammettovim parametrom. On je definiran kao suma σ_p i σ_m parametara supstituenta. Korelacija energije interakcija s ukupnim parametrom upućuje da su kod vezanja metalnih kationa i π elektrona važni i rezonancijski i induktivni učinci.⁹

Očekivana je odbojna interakcija aniona i negativno nabijenih π elektrona, no ona je povoljna u nekim slučajevima, kao što je elektron deficijentni aromatski sustav 1,3,5-triazina.



Slika 15. Benzenski kompleksi u interakciji sa kloridom i nitratom.

Računalna studija koja uključuje kloro-supstituirane i nitro-supstituirane benzenske komplekse prikazane na slici 15, dovela je do korelacije vezne energije i Hammettovog σ parametra. Elektron-odvlačeći supstituenti povećavaju veznu energiju, a elektron-donirajući supstituenti je snižavaju. Najbolja korelacija postignuta je korištenjem σ_m parametra što upućuje na veći značaj induktivnog učinka nad rezonantnim.⁹

2.3.2. Povezanost parametara i infracrvenog spektra

Infracrveni spektar dijeli se na blisko, srednje i daleko područje, ovisno o valnoj duljini, frekvenciji i energiji zračenja. Blisko područje infracrvenog spektra energijski odgovara elektronskim prijelazima u molekuli (valne duljine od 14000 cm^{-1} do 4000 cm^{-1}), srednje područje vibracijsko-rotacijskim prijelazima (valne duljine od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1}), a daleko područje rotacijskim prijelazima u molekuli (valne duljine od 400 cm^{-1} do 10 cm^{-1}). U IR spektroskopiji koristi se srednje područje koje odgovara vibracijama između atoma u molekuli. Prilikom prolaska infracrvenog zračenja kroz molekule, dolazi do promjene frekvencija vibracija i rotacija pomoću kojih se mogu identificirati funkcijske skupine koje spoj sadrži. Infracrveni spektar grafički je prikaz apsorbirane energije kao funkcije frekvencije i možemo ga podijeliti na područje otiska prsta koje je specifično za svaki pojedinu tvar (od 400 cm^{-1} do 1400 cm^{-1}) i na područje funkcijskih skupina (od 1400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1}). Vibracije kod kojih dolazi do promjene dipolnog momenta nazivaju se IR aktivne vibracije.

Intramolekulske interakcije utječu na infracrveni spektar kompleksnih aromatskih molekula. Utjecaj supstituenta uključuje induktivni i rezonancijski efekt na molekulu. Elektronegativnost supstituenta utječe na polarnost veze te na frekvenciju njene vibracije pa samim time i položaj vrpca u spektru. U tvarima u kojima nije prisutan rezonancijski efekt, upravo je induktivni efekt supstituenta onaj koji određuje promijene u frekvencijama vrpca u spektru. U tvarima u kojima je supstituent u interakciji sa π -elektronima, kao što su aromatske molekule, do izražaja dolazi rezonancijski efekt koji utječe na opaženi infracrveni spektar. Promjena supstituenta utječe na konstantu sile kojom je opisana veza između atoma i na dipolni moment. Promjenom tih veličina dolazi do promijene frekvencija i intenziteta vrpca u spektru.¹⁰

U korelaciji sa konstantom supstituenta σ su i frekvencije i intenziteti vrpca u infracrvenom spektru. I frekvencije i intenziteti vrpca pokazuju linearnu ovisnost o σ . Linearna ovisnost frekvencija za *meta*- i *para*- supstituente može se zapisati jednadžbom koja nalikuje na Hammettovu.

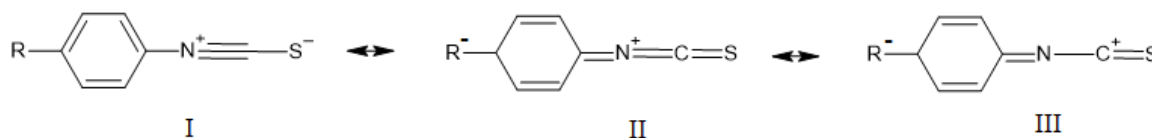
$$\nu = \nu_0 + \sigma\rho$$

Pritom je ν promatrana frekvencija, ν_0 je frekvencija u nesupstituiranom derivatu, a σ i ρ su Hammettovi parametri. Statistički računi provedeni su nizu *meta*- i *para*- supstituiranih derivata benzena pokazuju dobru korelaciju frekvencije vrpca u IR spektru sa σ i σ^+ konstantama.

Konstante σ i σ^+ koreliraju s logaritmom intenziteta vrpca. Ta se korelacija također može prikazati jednadžbom nalik Hammettovoj:

$$\log A = \log A_0 + \sigma\rho$$

Statistička analiza pokazala je da σ^+ konstante bolje koreliraju s intenzitetom vrpce u spektru. Vrijednost reakcijske konstante ρ opisuje vrstu veze. Negativan predznak konstante ukazuje da je veza ili skupina čija se vrpca promatra elektron odvlačećeg karaktera, a pozitivna vrijednost da je elektron donirajućega. Vrijednost konstante proporcionalna je dosegu donirajućeg ili odvlačećeg efekta skupine. Supstituenti koji povećavaju dipol veze povećat će intenzitet vrpce. Ta povezanost je izrazito korisna pri identificiranju najzastupljenijih rezonantnih struktura aromatskog sustava.¹⁰



Slika 16. Rezonantni oblici aril-izotiocijanata.

U slučaju aril-izotiocijanata postoje tri rezonantna oblika prikazana na slici 16. Intenzitet vrpce povećava se kako se povećava i elektron odvlačeća snaga supstituenta R. S obzirom na reaktivnost aril-izotiocijanata najzastupljenija struktura je ona pod brojem 3.

Osim što se poznavanjem Hammettovih parametara mogu pretpostaviti promijene frekvencije i intenziteta vrpce supstituiranih aromatskih spojeva, može se raditi i obratno. Pomoću promjena frekvencija, koje se vrlo lako i brzo mogu mjeriti, može se odrediti konstanta supstituenta σ . U te svrhe može se koristiti i intenzitet vrpce no s obzirom da je potrebno točno i precizno integriranje pikova njihovo mjerenje i računi su dugotrajniji.¹⁰

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. F. H. Westheimer, *Louis Plack Hammett*, National Academies Press, Washington D.C., 1997.
2. C. D. Johnson, *The Hammett Equation*, Cambridge Chemistry Texts, Cambridge, 1973.
3. H. H. Jeffe, *Chem. Rev.* **53**(2) (1953) 191–254.
4. L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 96–103.
5. T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and theory in organic chemistry*, Harper & Row, New York, 1987, str. 143–159.
6. L. R. Domingo, P. Perez, R. Contreras, *J. Org. Chem.* **68** (2003) 6060–6062.
7. L. G. Hepler, *Can. J. Chem.* **49** (1971) 2803–2807.
8. N. B. Chapman, J. Shorter, *Advances in linear free energy relationships*, Plenum Press, New York, 1972, str. 2–52.
9. M. Lewis, C. Bagwill, L. K. E. Hardebeck, S. Wireduaah, *Comput. Struct. Biotechnol. J.* **1** (2012) 1–9.
10. C. N. R. Rao, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press Inc., New York, 1963, str. 569–577.