

UPS KÉMIAI ALKALMAZÁSOK

I) Összefüggések az **ionizációs energia** és a **szubsztituens hatás** között

a) közvetlen összefüggés: $EN - IE$

b) közvetett összefüggés

$$- \sigma^* - IE$$

$$- IE_{ip}(RX) \text{ vs. } IE_{ip}(RY) \Rightarrow \chi$$

$$- IE_{RX} = IE_{MeX} + \mu_R \chi_{RX}$$

$$- IE - \sigma_m / \sigma_p$$

II) „Non-bonded” kölcsönhatások

$$- lp - lp$$

$$- lp - \pi$$

$$- \pi - \pi$$

III) Molekulaszerkezet, geometria

IV) *d*- pályák részvétele a kémiai kötésben

V) Kémiai analitika

VI) Szilárd felületek UPS vizsgálata

EN – IE: HX ($\sigma_{\text{H-Hal}}$); HX (lp_{Hal}); RX (lp_{Hal})

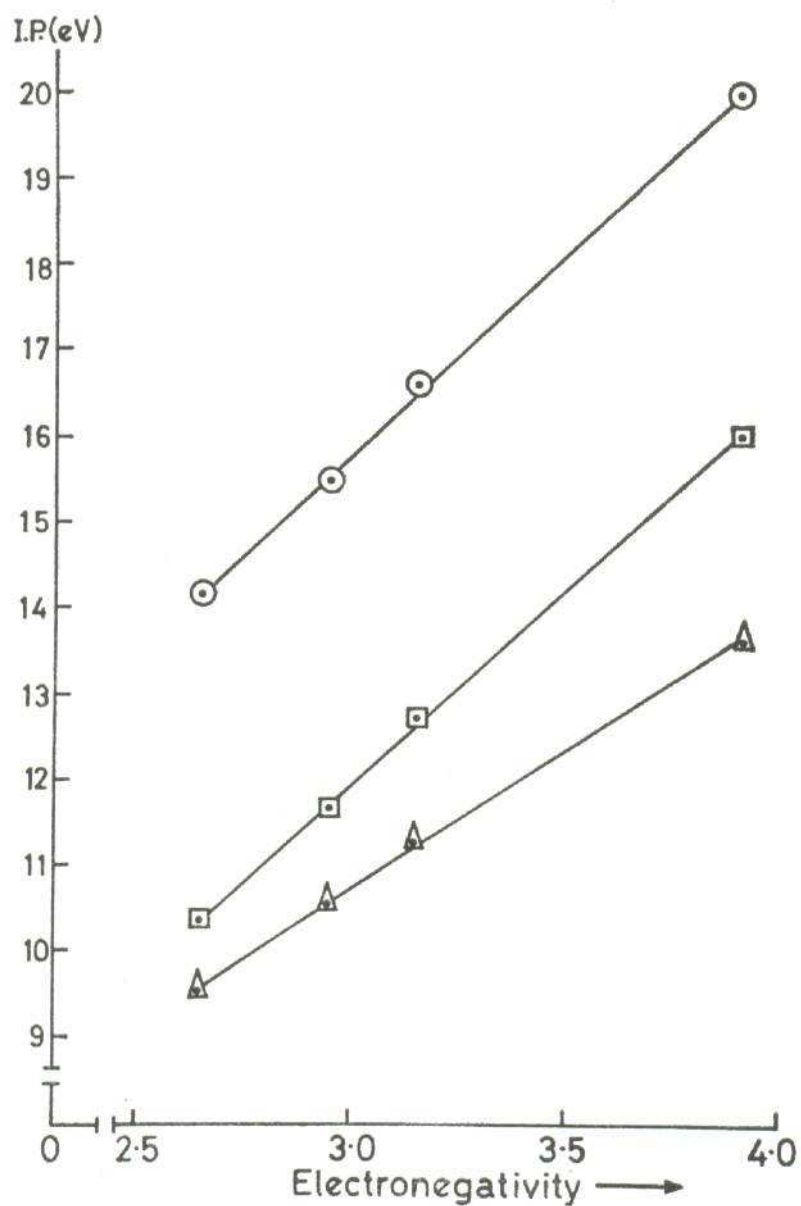


FIG. 4.1. Plot of Pauling electronegativities vs. IPs of halogen lone pair orbitals for H-Hal (\square) and Me or Ph-Hal (\triangle) and orbital IPs for H-Hal (\circ).

Taft koefficiens (σ^*) – IE összefüggés

Taft koefficiens (poláris szubsztituens állandó):

$$\sigma^* = [\log(k/k^0)_B - \log(k/k^0)_S]/2,48$$

ahol

- σ^* = R szubsztituens Taft koefficiense;
- k_s , RCOOR¹ észter hidrolízisére vonatkozó sebességi állandó;
- k^0 , MeCOOR¹ észter (referencia) hidrolízisére vonatkozó sebességi állandó;
- B és S a bázikus és savas reakciókörülményekre utal.

Ha R elektron-szívó, akkor $\sigma^ > 0$, pl. CCl₃ = + 2,65*

Ha R elektron-küldő, akkor $\sigma^ < 0$, pl. t-Bu = – 0,30*

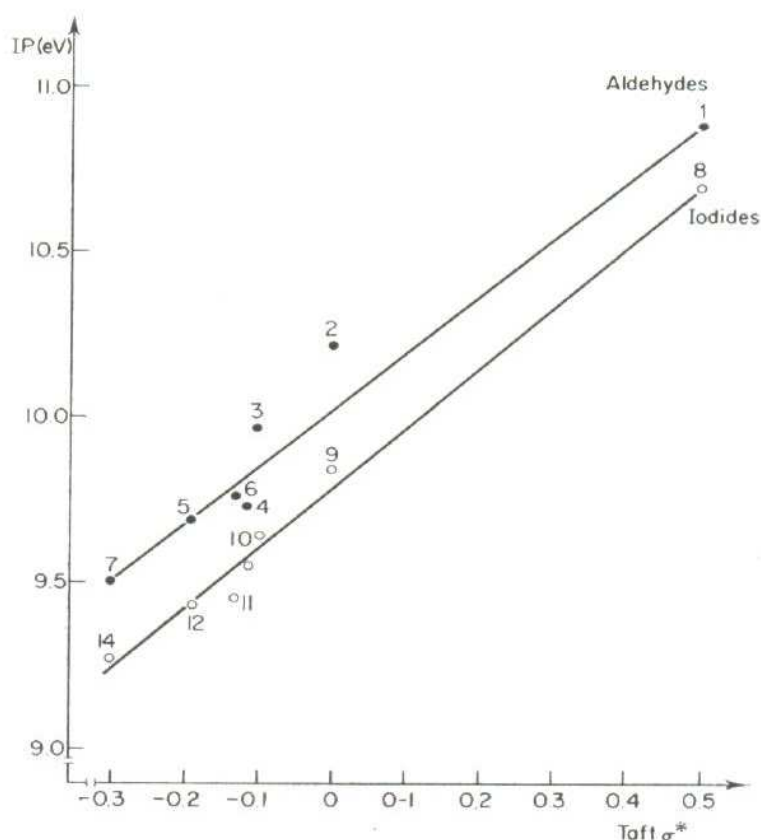


Fig. 4. Adiabatic ionization potentials of oxygen lone-pair orbital of aldehydes and iodides versus Taft σ^* values.¹³ Key: 1–7 = RCHO and 8–14 = RI; 1,8—H, 2,9—CH₃, 3,10—C₂H₅, 4,11—*n*-C₃H₇, 5,12—*i*-C₃H₇, 6,13—*n*-C₄H₉, 7,14—*t*-C₄H₉.

Cocksey és Eland: szubsztituens állandók közvetlenül a p_e spektrumból

A módszer különböző vegyületek homológ sorozataiban meghatározott magános el. pár ionizációs energia értékeken alapul.

Vizsgált vegyületsorok: alkil-jodidok, aldehidek, ketonok, alkoholok.

Referencia: alkil-jodidok

$$IE_{RX} = IE_{CH_3X} + \mu_R \chi_R$$

ahol

X atomon/csoporton lokalizált magános el. pár található;

μ_R = szubsztituens állandó;

χ_R = érzékenységi faktor, azaz a magános pár ionizációs energiájának érzékenysége az R-szubsztituensre.

χ_R meghatározása: $IE(RI_{ip}) - IE(RX_{ip})$ egyenes iránytangense $\Rightarrow \chi_{RI} = 1$

Relatív sorrend: $\chi_{RBr} > \chi_{RI}$; $\chi_{RX} > \chi_{RCH_2X}$; $\chi_{ROH} > \chi_{RSH}$

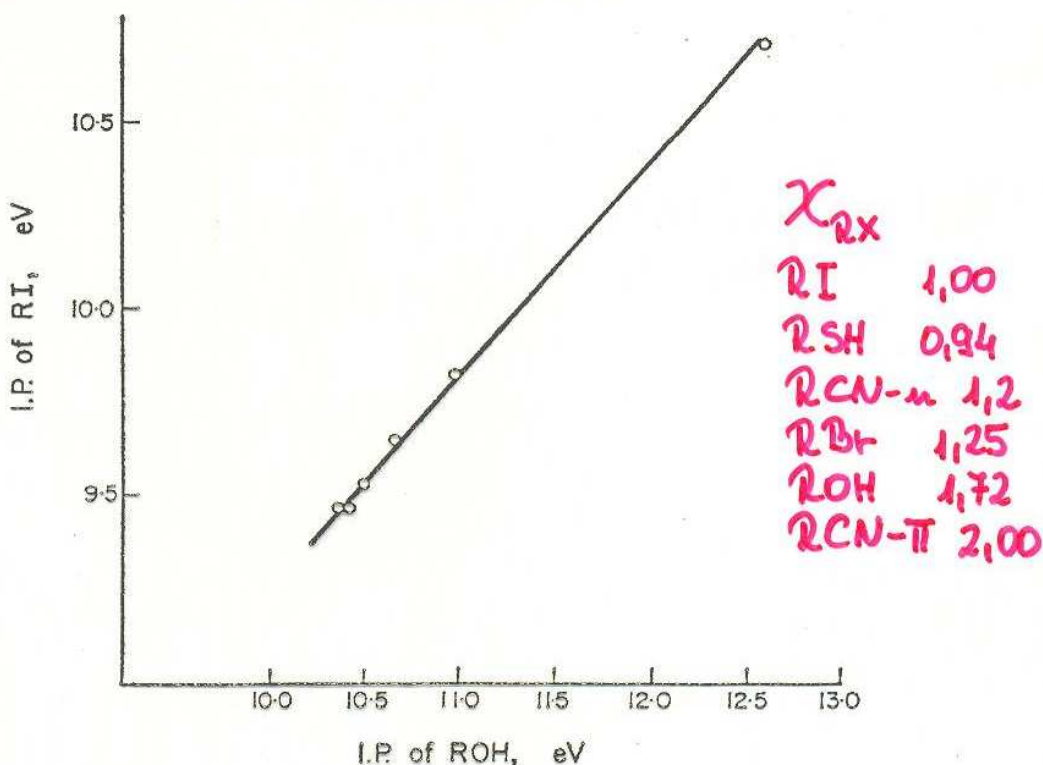


FIG. 4.3. Plot of iodine 5p lone pair IPs of alkyl iodides against the oxygen 2p lone pair IPs of the corresponding alcohols:

R = (1) —H; (2) —CH₃; (3) —C₂H₅; (4) n-C₃H₇; (5) —i-C₃H₇;
(6) —n-C₅H₁₁.

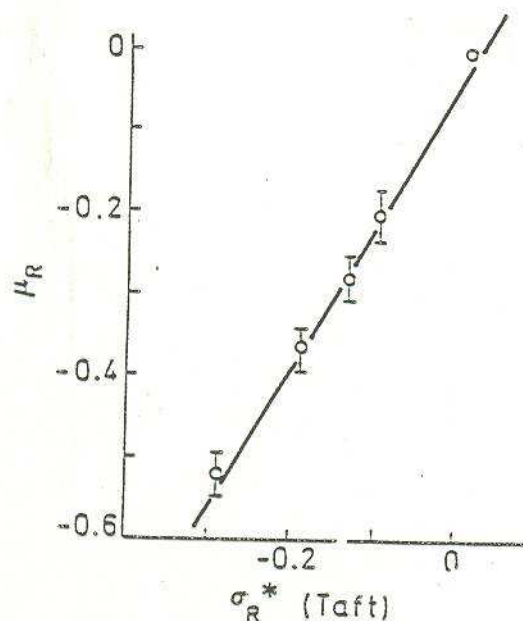


Figure 8.9. Correlation between the substituent parameters, μ_R , defined by equation 8.3 and Taft's substituent constants, σ^* . (After Cocksey, Eland and Danby⁴², by courtesy of the Chemical Society)

Table 8.2 ALKYL GROUP SUBSTITUENT PARAMETERS, μ_R

Group	μ_R
Methyl	0.0 (standard)
Ethyl	-0.20 \pm 0.03
n-Propyl	-0.29 \pm 0.03
n-Butyl	-0.34 \pm 0.04
n-Pentyl	-0.35
Isopropyl	-0.36 \pm 0.02
Isobutyl	-0.38 \pm 0.04
t-Butyl	-0.52 \pm 0.02

Szubsztituens hatás: aromás származékok

Hammett σ szubsztituált aromás származékokra jellemző (σ_m , σ_p).

$$\sigma = [\log(K/K_0)]/\rho$$

ahol

K a szubsztituált, K_0 a nem-szubsztituált vegyület oldalláncában végbemenő nukleofil reakció sebességi, vagy egyensúlyi állandója;

ρ a reakciókonstans, a reakció elektroneffektusokra való érzékenységét jelzi.

A Hammett σ tartalmazza az **I** és **M** effektusok hatását:

$$\sigma \approx \sigma_I + \sigma_M$$

Az **I** effektus az egész gyűrűre hat:

$$I_{Rmeta} \approx I_{Rpara}$$

Általában feltesszük, hogy

$$\sigma_m = \sigma_I$$

$$\sigma_p = \sigma_M + \sigma_I$$

következésképp $\sigma_M = \sigma_p - \sigma_m$, tehát a két hatás szétválasztható!

Így

$$\sigma_I = \sigma_m \text{ és}$$

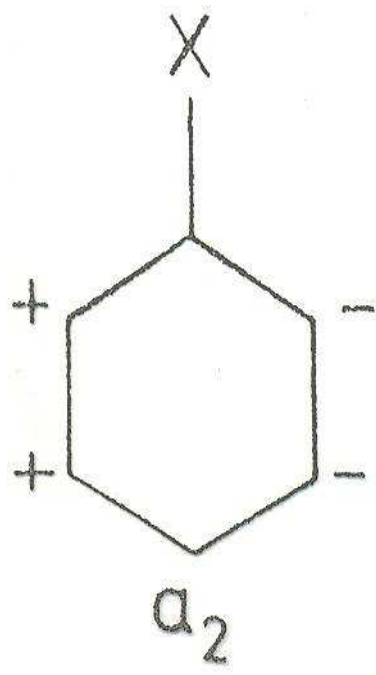
$$\sigma_M = \sigma_p - \sigma_m$$

Ez a pe spektrumban úgy jelentkezik, hogy az

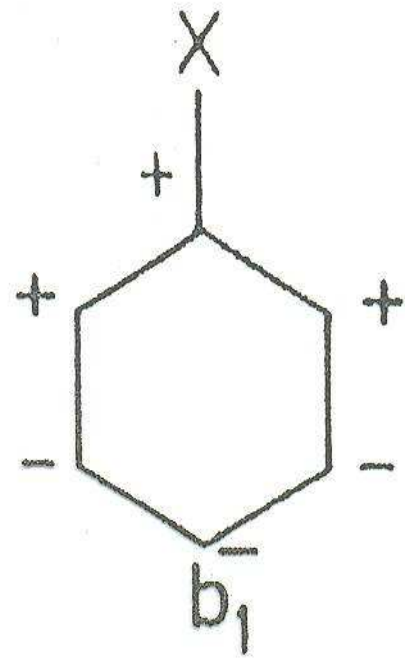
I effektus a b_1 és a_2 pályákra van hatással,
míg az **M** effektus csak a b_1 pályára van hatással.

Tehát: $IE(b_1) - \sigma_p$ és $IE(a_2) - \sigma_m$ között várható korreláció!!!

Pl.	σ_m	σ_p
-Me	-0,07	-0,17
-NH ₂	-0,16	-0,66
-OH	0,12	-0,37



Π_A



Π_s

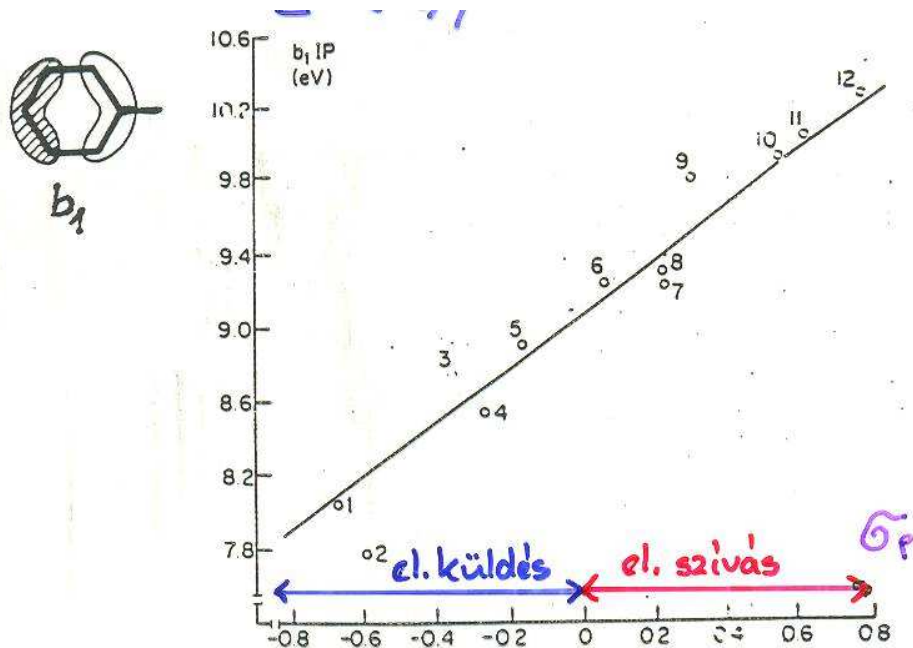


Fig 6. Vertical ionization potentials of benzene b_1 -like orbital of substituted benzenes versus σ_p values. Key: 1—NH₂, 2—NHCH₃, 3—OH, 4—OCH₃, 5—CH₃, 6—F, 7—Br, 8—Cl, 9—CHO, 10—CF₃, 11—CN, 12—NO₂.

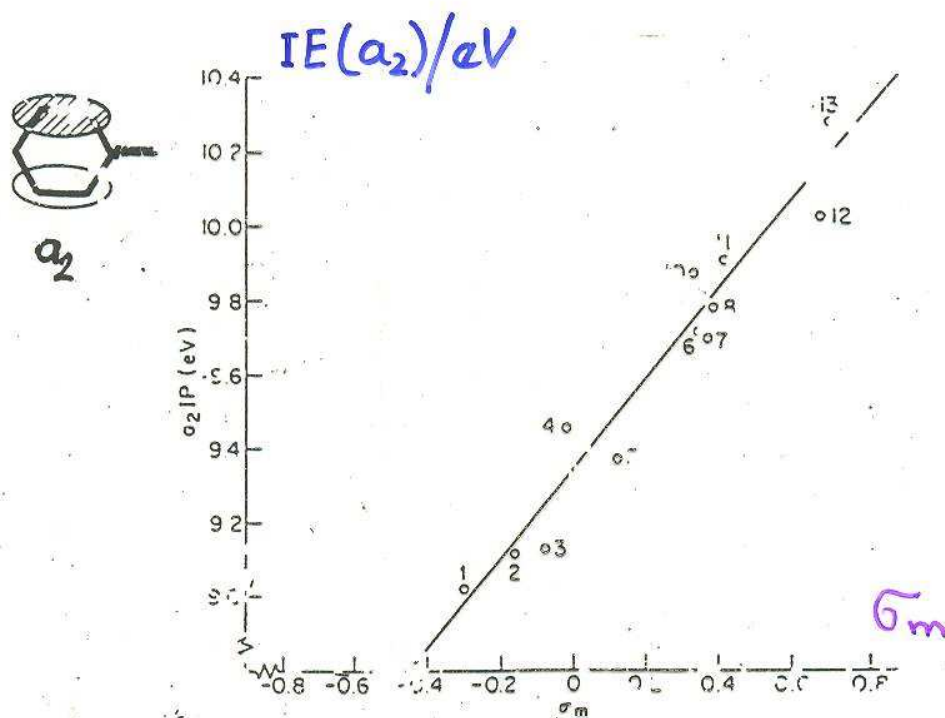


Fig 7. Vertical ionization potentials of benzene a_2 -like orbital of substituted benzenes versus σ_m values. Key: 1—NHC₃, 2—NH₂, 3—Cl₃, 4—Cl₃, 5—OCH₃, 6—Cl₃, 7—Cl₃, 8—Cl₃, 9—CHO, 10—Cl₃, 11—CF₃, 12—CN, 13—NO₂.

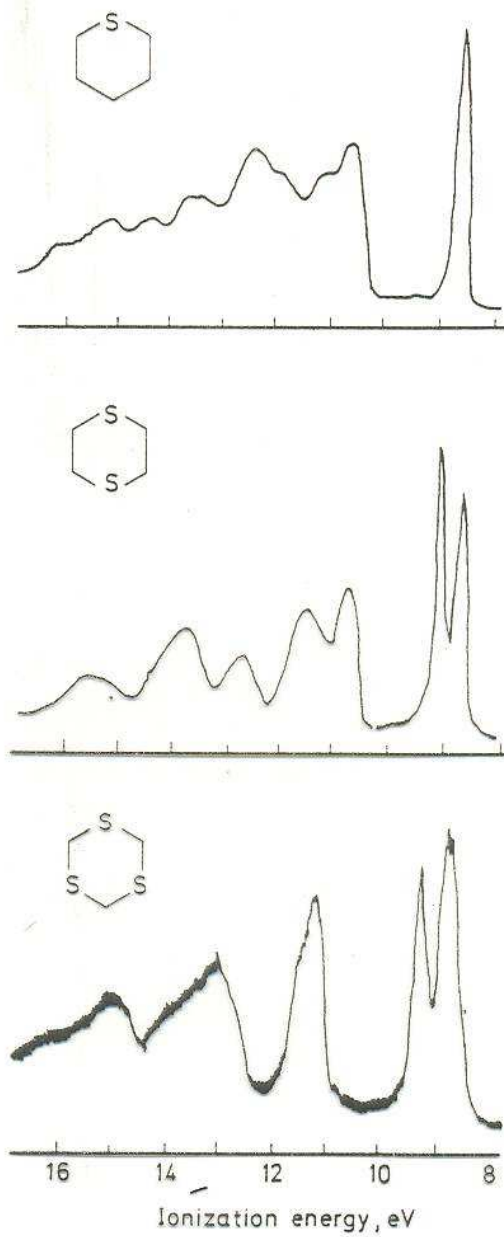


Figure 8.4. He I photoelectron spectra of pentamethylene sulphide, 1,4-dithiane and 1,3,5-trithiane. (From Sweigart, D. A. and Daintith, J., *Sci. Prog. Oxf.*, **59**, 325 (1971), by courtesy of Blackwells Scientific Publications Ltd.)

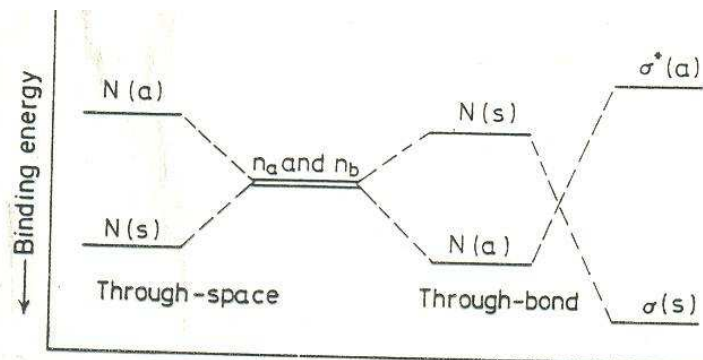


Figure 8.5. Schematic molecular orbital energy diagram illustrating the effects of through-space and through-bond interactions on the ionization potentials of lone-pair orbitals

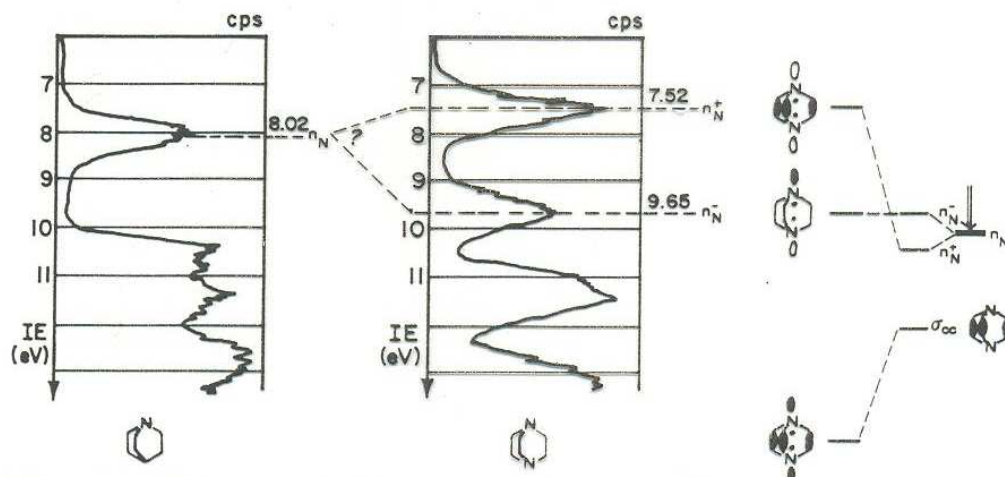
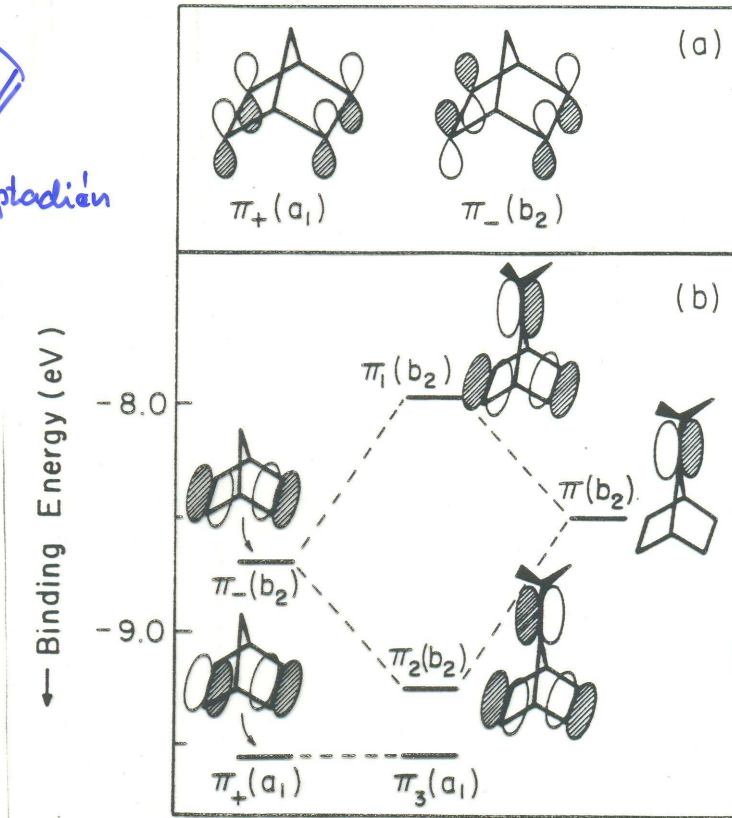
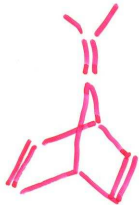


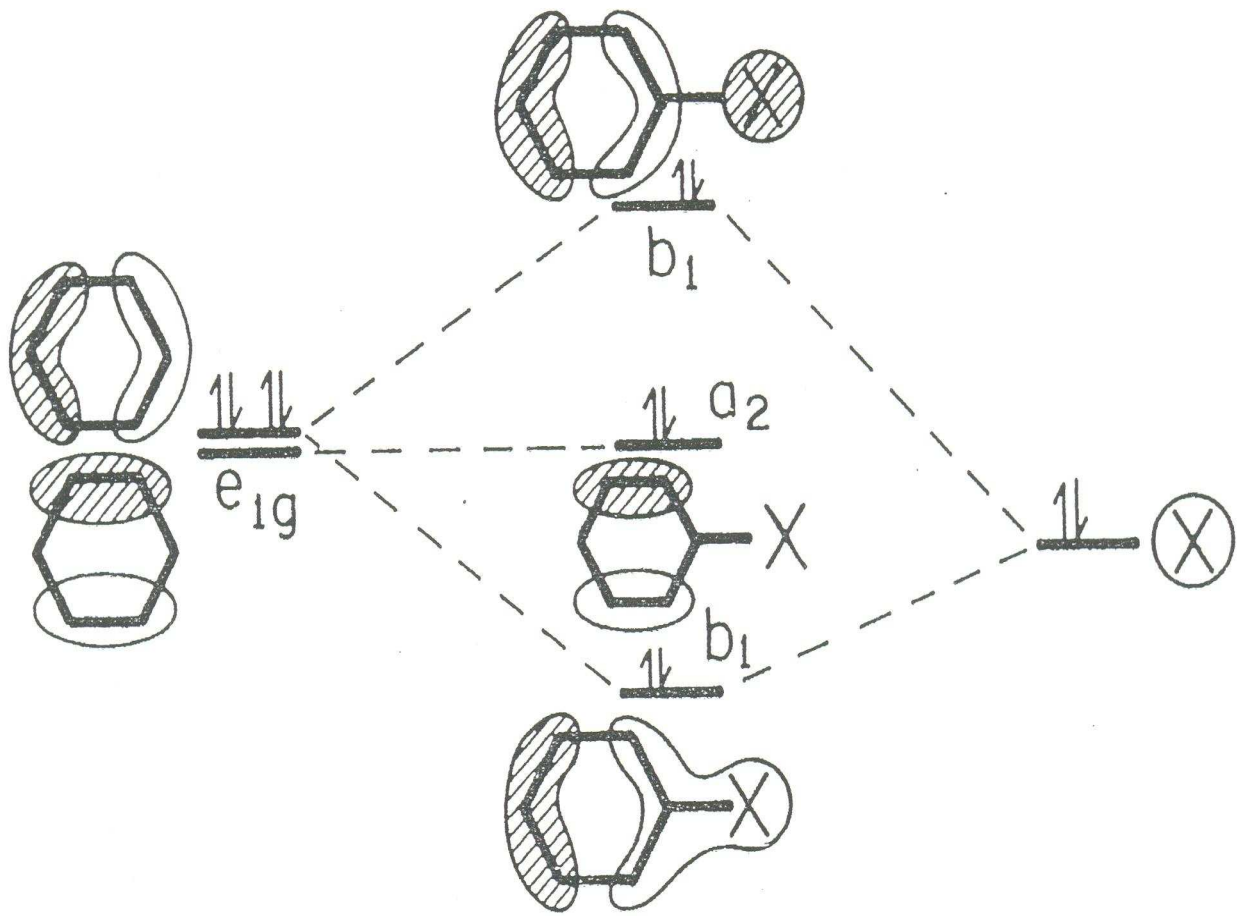
Figure 12. The photoelectron spectra of quinuclidine and diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) with assignment of n_N ionization energies.

Alk.

"Through space" kcsk.
(norbornadién)

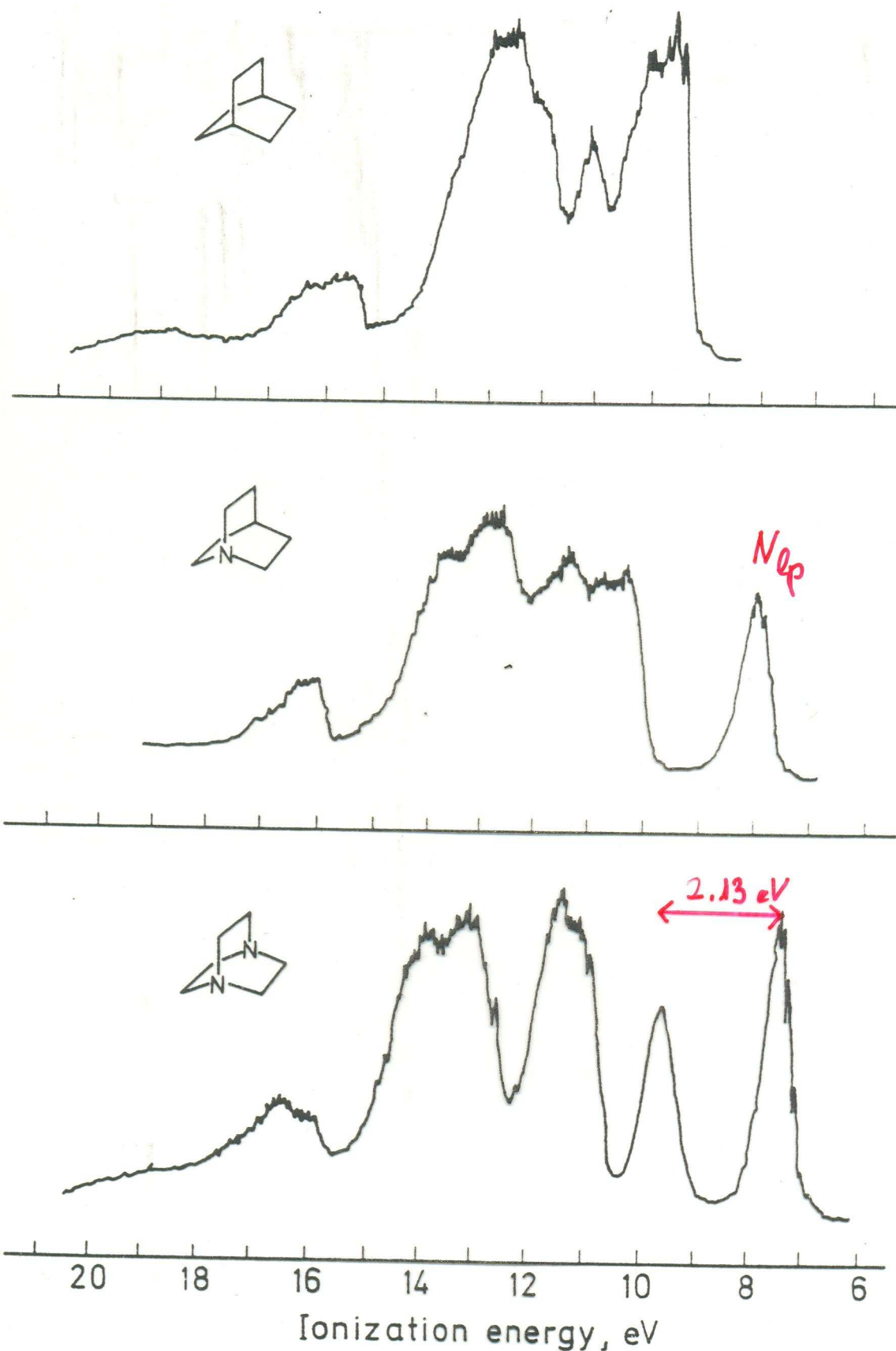


π, π
0.9 eV



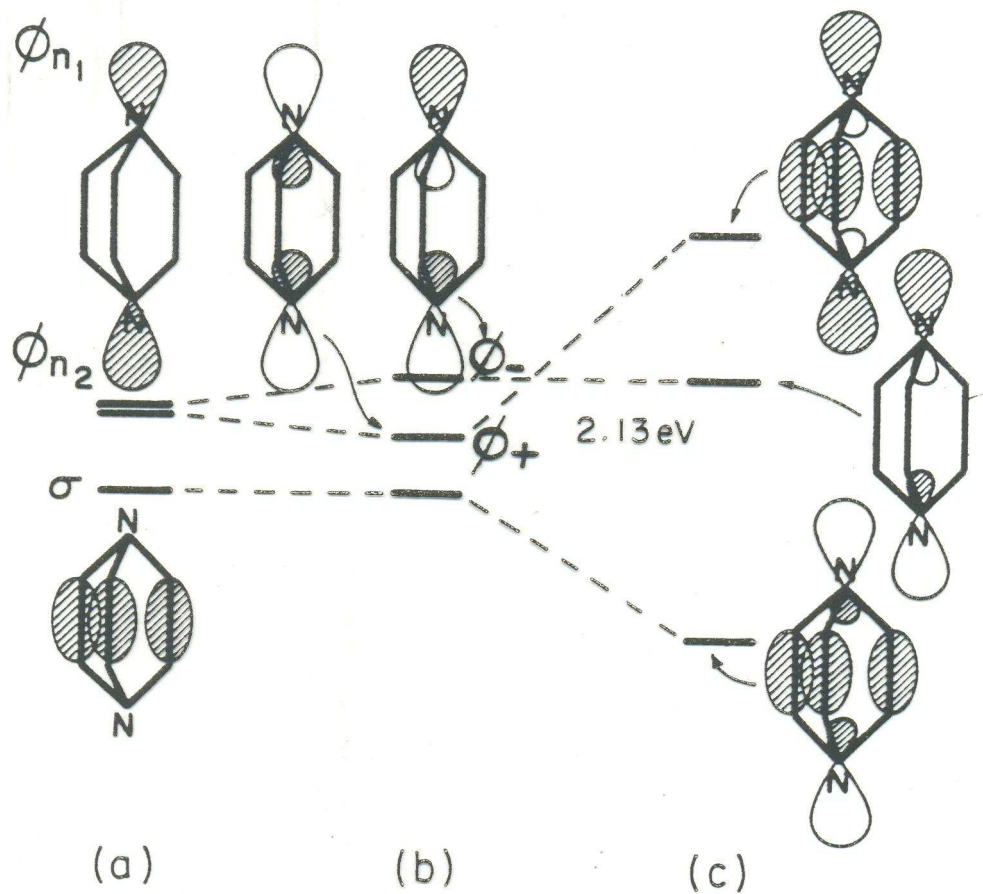
D_{6h}

C_{2v}



6. The photoelectron spectra of bicyclo[2.2.1]octane, quinuclidine and DABCO. (From Bischof *et al.*²³, by courtesy of Pergamon Press)

"Through bond" kcsk.
(DABCO)



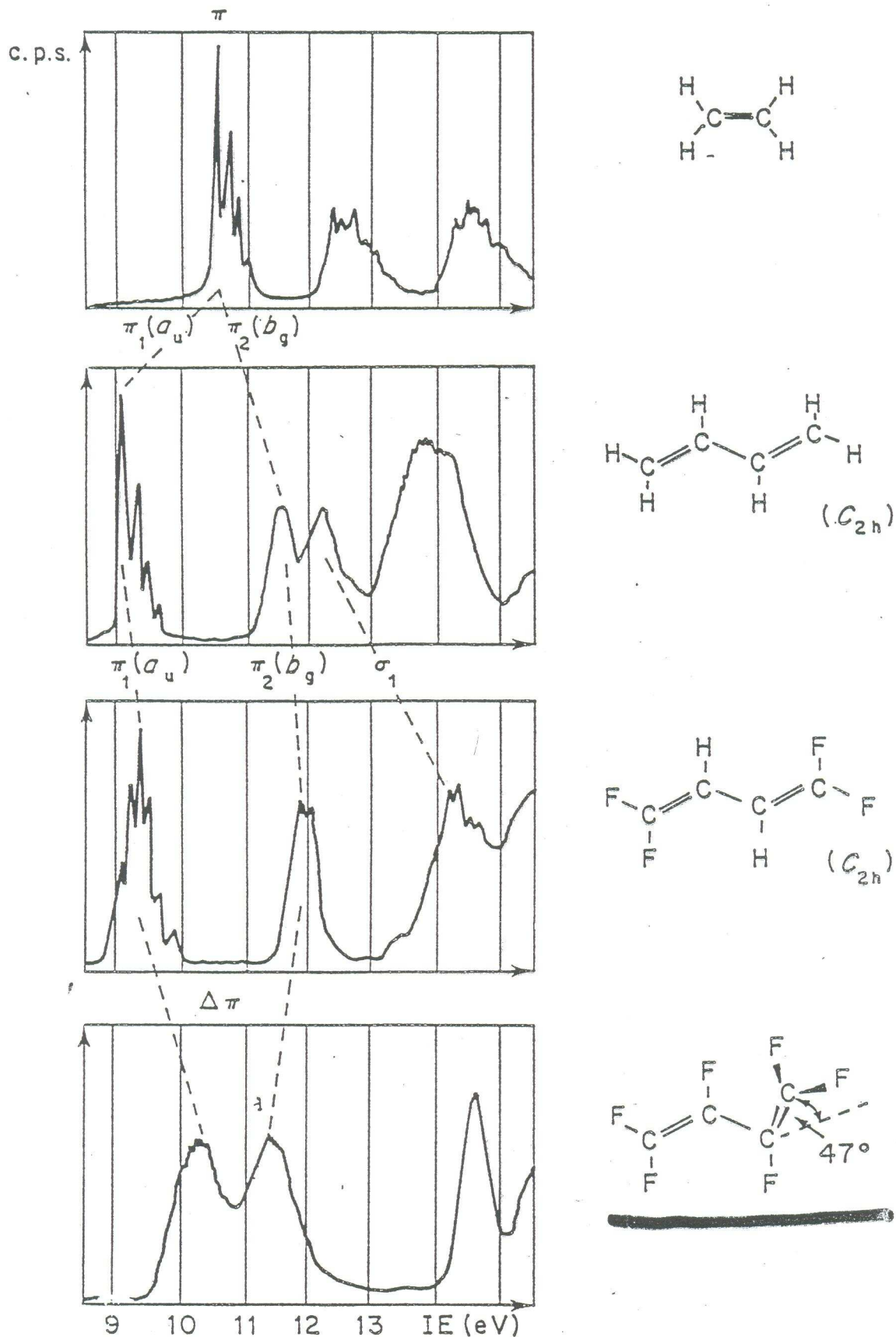
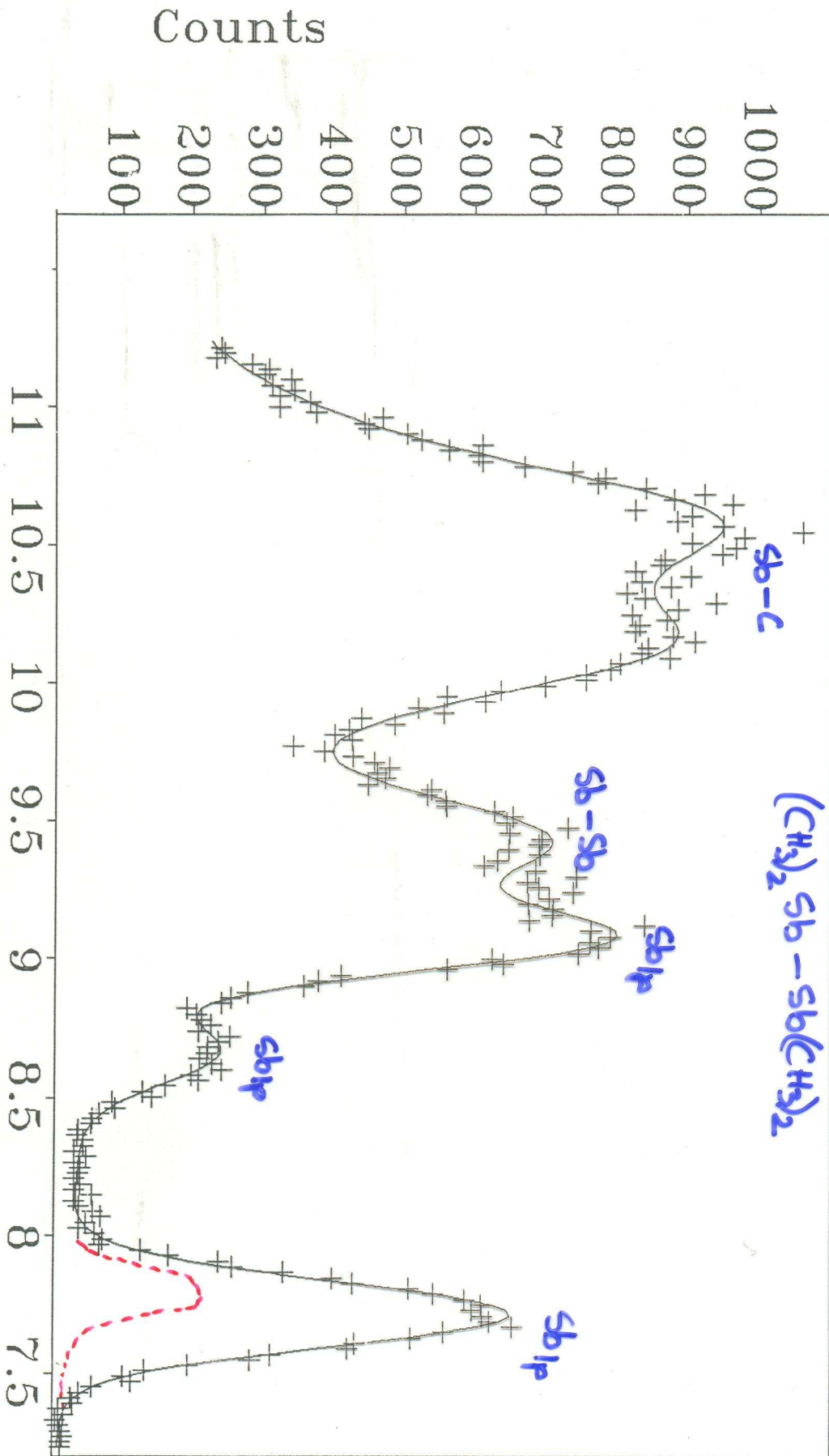
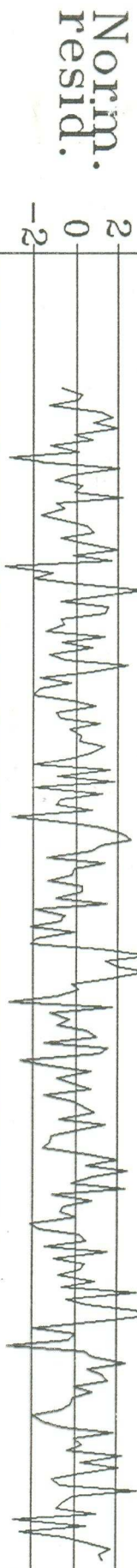


FIGURE 10. Comparison of the 9–13 eV PE spectra of ethylene², butadiene⁹⁴ and its 1,1,4,4-tetrafluoro- and hexafluoro-derivatives⁹³.

19 Nov, 92 18:30:16

Norm. chisq=2.307



Alk. 19

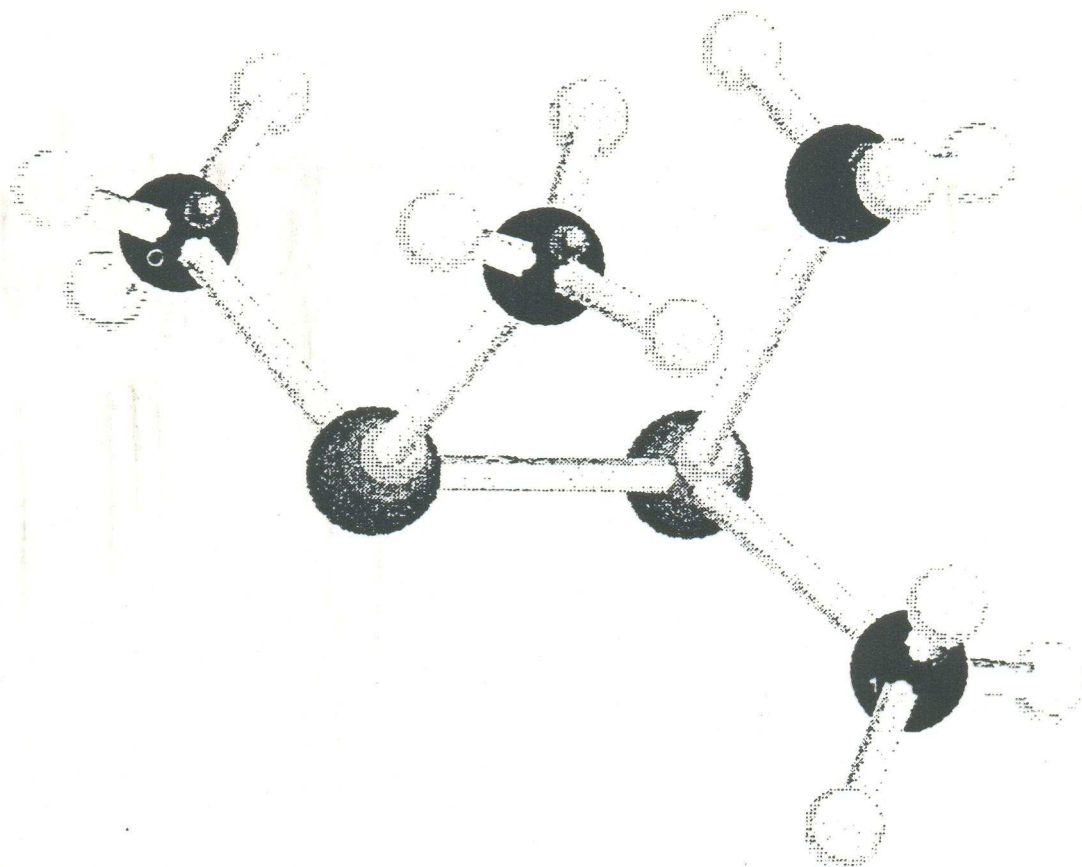


Figure 1. Ab initio HF/3-21 + G geometry of the *gauche* conformer of Me₄Sb₂.

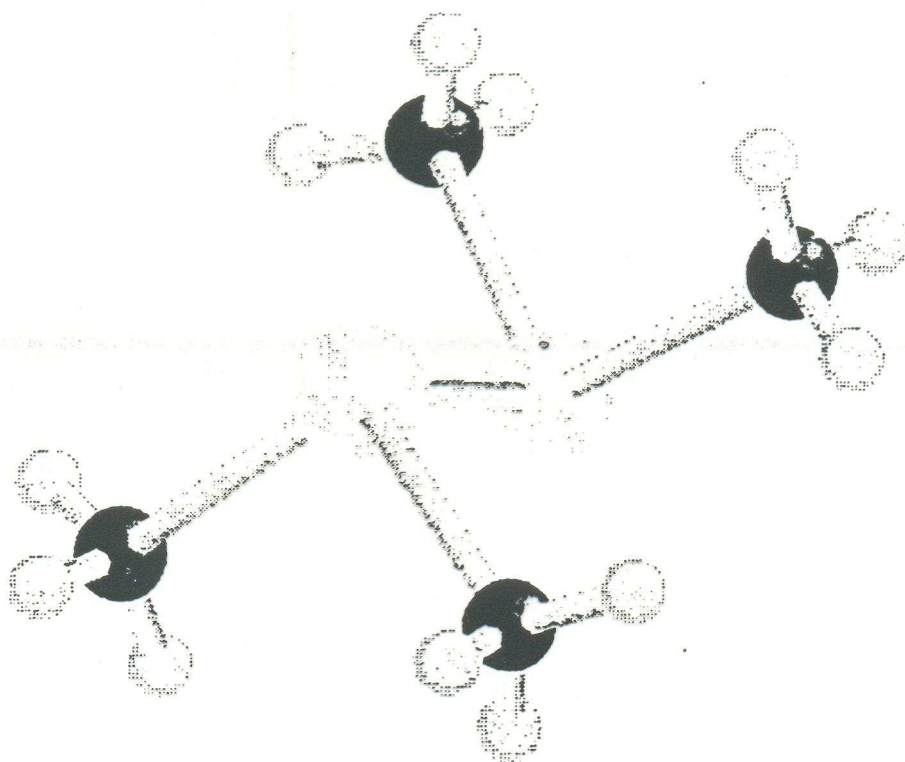


Figure 2. Ab initio HF/3-21 + G geometry of the *anti* conformer of Me₄Sb₂.

