

# ETILEN OXIDOAREN POLIMERIZAZIO KATIONIKOA. II. IKERKETA KONDUK- TIMETRIKOA NITROBENTZENOTAN: IOI/DIPOLO ELKARREKINTZA

F. MIJANGOS eta L. M. LEON

Zientzi Fakultateko Kimika-Fisika Dpt.  
EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA. P.K.644. BILBO.

*SUMMARY: From conductimetric measurements for trytil tetrafluoroborate in nitro benzene at 10, 25, 50°C it can be deduced that the anion is solvated. We think that a specific interaction between the anion and the dipole moment of solvent must be contemplated.*

## Sarrera

Aurreko ikerkuntza-lanean (1) tri-fenilmetil tetrafluoroboratoaren ikerketa konduktimetrokoaren bidez bikote ioniko/ioi askeen kontzentrazioak nola kalkula daitezkeen azaldu genuen. Artikulu horretan temperatura bakar batean egin genuen lan, eta halaber, oinarritzko kontzeptu teorikoa eta, batez ere, teknika esperimentala deskribatu zen. Geroko beste bi artikulutan (2) gatz honen disoziazio-kontatearen eta parametro termodinamikoen (disoziazio-entalpia eta entropia, batipat) balioak argitara

eman ziren. Baina aldizkari batean zein bestean puntu bat ukitzeke utzi genuen hipotesi bat baino ez zenez.

Artikulu honetan hipotesi hori, eta horretaz egiaztatzeko asmoz egiten ari garen ikerkuntza, azalduko dira. Hots, hipotesi honek ikerkuntza rako ireki egin dizkigun ateak.

## Eztabaida

Disoziazio-prozesuen energi bariantzea ez eta halaber, disolbatzailearen eta ioi askeen eta bikote ionikoen artean dagoen erlazioez ere azken urteotan aztertutako par-

te handi bat, Szwarc at.al-ek.(3) egindako ikerketa-lanetik dator. Honela laburtu ahal dira lan horren ondorioak:

- a) Disoziazio-prozesua exotermikoa da, salbuespenik gabe,  $\Delta S_d^0$  negatiboa da.
- b) disoziazio-prozesuan disolbatzailearen molekulek ez badute parte hartzen, hala nola, disolbatzailez aldentutako bikote ionikoaren ioi solbatatutarako disoziazioa, exotermizitatea txikia da, 0 eta 2 Kcal.mol<sup>-1</sup> artean  $-\Delta S_d^0$  aldaketa txikia da ere bai, 20 cal.mol<sup>-1</sup>.K gutxi gorabehera.
- c) Prozesuaren exotermizitatea Kcal.mol<sup>-1</sup> batzutan handitzen da, prozesu berdinean disolbatzailearen molekulek parte hartzen dutenean, esate baterako, elkar ukitzen dauden bikote ionikoen ioi solbatatutarako disoziazioa. Era berean,  $-\Delta S_d^0$ -ren balioa handituz doa.

Gure kasuan lortutako datuak  $\Delta H_d^0 = -1790$  cal.mol<sup>-1</sup> eta  $\Delta S_d^0 = -16.0$  cal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> direnez, trifenilmetil tetrafluoroboratoa nitrobenzenotan, eta lan-temperaturan, b) atalean aipatzen dena dela garbi betetzen da. Nahiz eta disolbatzailearen molekulek disoziazio-prozesuan partetik ez hartu, nola daude ioiak? solbataturik?.

Galdera hauei erantzuteko asmoz, erradio hidrodinamikoak (3) asignatuko ditugu, eta hauen bidez atera daitekeen informazioa erabili ko dugu. Lortutako balioak hauek dira:

$$R_s^-(BF_4^-) = 4.65 \text{ \AA}$$

$$R_s^+ \left[ (C_6H_5)_3C^+ \right] = 4.56 \text{ \AA}$$

datu hauetatik, aldezturik espero ez zitekeen jokabide bat ondoriozta daiteke. Zergatik  $BF_4^-$  dela-

koaren erradio hidrodinamikoa  $(C_6H_5)_3C^+$  delakoarena baino handiago da?  $BF_4^-$  delakoak nitrobenzenotan daukan erradio hidrodinamikoa, Martsuguma eta Kunitake-k eredu simple bat erabiliaz lortutako erradio ionikoarekin ( $R=2,78 \text{ \AA}$ ) konparatzean, hura espero zitekeena baino askoz handiago dela ikusten da. Horregatik, disoluzioen tetrafluoroborato ioia disolbatzailearen molekula-geruza batez inguratuta dago, solbatazioko lehen geruza, edo Broc-kris-ek (6) solbatazio barne-eraztuna izenez definitu zuena.

Solbatazio-efektu hau sakonkiago aztertuko dugu Denison eta Ramsey-k (7) proposatutako eredu teorikoaren bidez. Orokorri bikote ioniko bakoitzerako Stokes-en erradioa eta Denison eta Ramsey-en bidez ekuazioaren bidez kalkulaturako a, (distantzia interioniko efektiboa), berdinak edo berdintsuak dira. Hala ere, sistema batzutan (8) arau hau ez da ondo betetzen, ioi txikiak ioi handiak baino solbatatua-ga daudelako ioi kargatuaren eta disolbatzaile molekularen dipoloaren arteko elkarrekintza gogorra-goaren kausaz.

Gure sisteman Denison eta Ramsey-en ondoko ekuazioa erabiliaz  $a=2,1 \text{ \AA}$  balioa lortzen da:

$$-\ln K_d = -\ln K_d^0 + \frac{e^2}{aDKT} \quad (1)$$

non,  $K_d$  beheko prozesu disoziazio-konstantea;

$(C_6H_5)_3C^+BF_4^- \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^+ + BF_4^-$ ,  $K_d^0$  bikote ioniko ez kargatu baten disoziazio-konstantea; eta lehen hurbilketa bezala  $K_d^0=1$  hartzen da beti, e elektroiaren karga, D disolbatzailearen konstante dielektrikoa, T temperatura, k Boltzmann-en konstantea, eta a distantzia interionikoa izanik.

Denison eta Ramsey-en tratamenduak esferan jarraian delako ere-

dua onartzen duela azpimarratu behar da, baina ioi/disolbatzaile elkarrekintza espezifikoak ez ditu kontutan hartzen. Honela, ioi txiki-  
kiaz ( $BF_4^-$ ) eta solbatazio-ahalmen handiko disolbatzailez ( $C_6H_5NO_2$ ) osotuta dauden sistemak aztertzen direnean, diferentzia handiak aurkitu izan dira (9). Elkarrekintza hau agertzen denean, ioi-dipolo elkarrekintza kontutan hartuko duen gai egoki bat sartu behar da (1) ekuazioan. Hots,

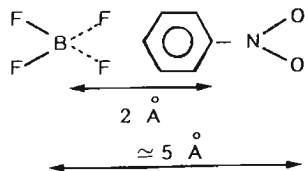
$$-\ln K_d = -\ln K_d^0 + \frac{e^2}{aDkT} + \frac{\mu \cdot e}{d^2 DkT} \quad (2)$$

disolbatzailearen momentu dipolarra eta  $d$  dipolaren zentritik ioiaren zentrura dagoen distantzia izanik.

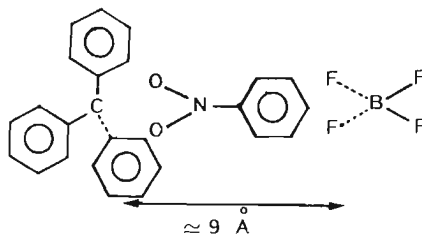
Puntu honetatik aurrera garatu behar dugun hipotesian ( $C_6H_5)_3C^+BF_4^-$  delakoaren disoziazio-konstante experimentalak lortzeko ioiei dagozkien erradio hidrodinamikoak  $a$ -tzat hartuko ditugu. Honen arabera, karga-zentruaren eta dipolo-zentruaren arteko distantzia hau lortzen da;

$$d \text{ (ioi-dipolo)} = 1.51 \text{ \AA}$$

balio hau txiki xamarra bada ere, itzarotako ordenaren barruan dago. Orain 4 Å-tako distantzia interioniko efektibo bat, trifenilmetil perkloratotan gertatzen den C-Cl delakoaren lotura distantzia (10) berdina, suposatzen denean, dipoloaren eta karga zentruaren arteko distantzia gutxi gorabehera 2.1 Å-tan bihurtzen da. balio hau, hurrengo elkarrekintza-mota suposatzen denean azalduko zitekeen:



Hots, nitrobenzenotan trifenilmetil tetrafluoroboratoa disolbatzailearekin asoziatuta eta erreferentzi ioiari barnekiro lotuta dago; disolbatzaile-molekuletako monogeruza bat sortzen da, alegia.



Horrelako ioi disolbatzailearen momentu dipolarra dela eta, elkarrekintza agertuko balitz, ioi horren espektroa egiterakoan banda berezi edo berri bat ikusi ahal izango genuke. Ikertzaile batzuen eritziz (11) ( $C_6H_5)_3C^+A^-$  ( $A^-$  edozein kontraioi izan daiteke larrik) delakoaren espektroak, edo hobe 413 eta 435 nm-tan agertzen diren maximo bikoitzaren absortzio-koefizientea  $\epsilon_{max}$ , ez daukate ez anioiaren egiturarik, ez eta disolbatzailearen naturarik, ez aipaturiko oreka zerikusirik. Noski, guk planteatutako elkarrekintza ikusi gabe izan delako orain arte.

Gaur egun, disolbatzaile desberdinetan gatz hauen UV-VIS espektroak egiten dihardugu esandako efektuak baieztatzeko.

**Bibliografia**

- (1) F.Mijangos, L.M.Leon; *Elhuyar*, 8, 285, (1982)
- (2) F.Mijangos, L.M.Leon; *Die Makromolekulare Chemie* (bidalita)  
F.Mijangos, L.M.Leon *Journal of Polimer Science Letters Edition* (onartuta)
- (3) M.Szwarc, *Carbanions, Living Polymers, and Electron Transfer Processes*; Interscience (1968).
- (4) R.A.Robinson, R.M.Stokes; *Electrolyte Solutions*. 2.nd.ed.; Academic Press, N.Y., (1959)
- (5) T.Matsuguma, T.Kunitake; *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 979, (1964)
- (6) J.O.M.Bockris, A.K.Reddy; *Modern Electrochemistry* vol.I, Plenum Press, N.Y. (1972)
- (7) J.T.Denison, J.B.Ramsey; *J. Am.Chem.Soc.*, 77, 2615, (1955)
- (8) E.G.Taylor, C.A.Kraus; *ibid.*, 69, 1731, (1947)  
J.M.Exner, E.C.Steiner; *ibid.*, 96, 1972, (1974)
- (9) A.D'Aprano, R.M.Fuoss; *J.Phys.Chem.*, 67, 1722, (1963)  
T.L.Fabry, R.M.Fuoss; *ibid.*, 68, 907, (1964)  
J.B.Hyne; *J.Am.Chem.Soc.*, 85, 304, (1963)
- (10) A.M.Gomes de Mesquita, C.H.Macgillarry, K.Eriks, *Acta Crystallog.*, 18, 437, (1965)
- (11) Kalfoglou, Szwarc; *J.Phys.Chem.*, 7(2), 2233, (1968)  
P.M.Bowyer, A.Lewith, D.C.Sherrington; *J.Chem.Soc.*, 1511 (1971)  
S.Slomkowski, S.Penczek; *Int.Symp.on cationic polym.* France, C-35; (1973)