

SCIENCA REVUO de Internacia Sciencia Asocio Esperantista (BEOGRAD, Jugoslavio)	El Vol 22 n-ro 3(89) 15. 5. 1971.
--	---

ROLO DE SOLVANTO ĈE KOMPLEKSIĜOJ EN SOLVAĜOJ.

(Ryĵov V. D., Gonĉarov A. E. Barnaul, Sovetunio)

Lastaj esploroj montras, ke diferencigo de solvantoj je indiferentaj kaj neindiferentaj alprenas ĉiam pli kondiĉan karakteron. Multaj solvantoj, ĝis nun kalkulataj kiel indiferentaj, tiaj kiel benzeno, kloroformo, tetraklorida karbono plivere ne estas inertaj kaj povas formi kombinojn de diversa konsisto kun multaj klasoj de kombinoj.

F. F. Ĉeŝko per spektraj kaj refraktometriaj esplor-metodoj certigis molekulajn kombiniĝojn de benzeno kun nitrobenzeno, klorida acido, kloroformo kaj dioksano (1, 2). Sechardy kaj Murty (3) surbaze de spektroskopiaj esploroj konkludis, ke dioksano formas kombinojn kun fenolo kaj aceta acido. Benzeno formas facile disociiĝantan kombinon kun pikra acido (4). Aŭtoroj de (5) opinias, ke nek benzeno, nek dioksano aŭ kloroformo estas inertaj solvantoj por kombinaĵoj kun hidrogena ligo. Verŝajne, absolute-inertaj solvantoj ne ekzistas, eblas paroli nur pri diversa grado de inerteco. Komparo de kemia aktiveco por diversaj solvantoj permesas difini influon de kemia interakcio de komponantoj kun solvantoj al eliro de rezultantaj kombinaĵoj.

Ĉi studo estas entreprenita kun la celo difini influon de solvanta naturo al kemia interakcio de komponantoj en sistemoj aldehido (ketono) — fenoloj en aceta acido kaj benzeno. Karbonil-havaj kombinaĵoj estis prezentataj per aldehidoj kaj ketonoj de gras— kaj aromata vicoj: acetaldehido, butira aldehido, izovaler-aldehido, acetono, metiletiketono, benzaldehido, acetofenono, benzofenono; fenoloj — fenolo, α -naftolo kaj β -naftolo.

Solvaĵojn ni esploris per metodo de krioskopio. Ricevitaj rezultoj estas prilaboritaj laŭ metodo de Izmajlov (6, 7).

*) Altaja Politeknika Instituto, BARNAUL

REZULTOJ KAJ DISKUTO

En ĉiuj, studitaj krioskopie sistemoj, kiel en aceta acido tiel ankaŭ en benzeno, pasas procezoj, akompanataj per plimultiĝo de korpuskloj en solvaĵo, pri kio atestas konkavaj de la por-konsista akso kurboj de plimalaltiĝo de glaciĝa temperaturo (θ) kaj pozitivaj devioj de aditiveco ($\Delta\theta$). Deflankiĝoj de aditiveco kaj eliro de produktoj de interakcio en aceta acido estas proksimume 5-6-oble pli malgrandaj ol tiuj en la benzeno. Ĉe tio produkt-eliroj en diversaj solvantoj ne ĉiam ŝanĝiĝas proporcie al ŝanĝo de devio de aditiveco, kiel estas videble en la tabelo 1.

Tabelo 1.

Sistemoj: aldehido (ketono) - fenolo	CH ₃ COOH Σm=0,515 *		C ₆ H ₆ Σm=0,5 *	
	Δθ °C	eliro	Δθ °C	eliro
CH ₃ COC ₂ H ₅ — C ₆ H ₅ OH	0,077	0,0234	0,350	0,1380
CH ₃ COCH ₃ — C ₆ H ₅ OH	0,070	0,0207	0,310	0,1189
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO — C ₆ H ₅ OH	0,065	0,0204	0,230	0,1467
CH ₃ CHO — C ₆ H ₅ OH	0,065	0,0192	0,253	0,0988
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO — C ₆ H ₅ OH	—	—	0,158	0,0796
C ₆ H ₅ CHO — C ₆ H ₅ OH	0,055	0,0172	0,162	0,0745
C ₆ H ₅ COCH ₃ — C ₆ H ₅ OH	0,050	0,0160	0,243	0,1055
C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅ — C ₆ H ₅ OH	0,045	0,0151	0,188	0,0845

* — suma koncentreco de ambaŭ komponentoj en solvaĵo.

Stabileco por kompleksoj de fenoloj kun aldehidoj kaj ketonoj dependas de elektrona denseco sur la karbonila oksigeno kaj la lasta estas difinita per naturo kaj strukturo de radikaloj, aliĝintaj al karbona atomo de la karbonila grupo. Aromata radikalo malgrandigas elektronan densecon sur karbonila oksigeno, pro tio oksigena afinenco al fenola protono plimalgrandiĝas. Alifataj radikaloj estas elektron-forpuŝaj, kio kontribuas pligrandigon de elektrona denseco sur la karbonila oksigeno. Studo de acid-baza interakcio en aceta acido kiel solvanto komplikiĝas per interakcio de mem solvanto kun solvaĵkomponentoj kaj estas akompanata per plimalgrandiĝo de rezultiga eliro por produktoj de kemia reakcio. Tamen de alia flanko, ringaj dimeroj de aceta acido posedas konsiderindan stabilecon. Estas konate, ke eĉ ĉe bol-temperaturo aceta acido troviĝas en formo de dimeroj, kaj por rompi du hidrogenajn ligojn estas postulate ĉirkaŭ 13—14 kkal/molo da energio.

Por malfortaj bazoj, kiaj estas aldehidoj kaj ketonoj kaj por malfortaj acidoj — fenoloj ilia interakcio kun dimeroj de aceta acido povas esti tiom malforta, ke formiĝantaj interakci-produktoj ne ŝanĝas staton de acetacidaj molekuloj, dank' al ilia malgranda koncentro.

Por pli fortaj bazoj, kaj ĝenerale substancoj, interakciantaj kun solvanto, formiĝantaj produktoj de interakcio povas influi staton de solvanto kaj ĝeneralan nombron de korpuskloj en la sistemo. Se aldehidoj kaj ketonoj estas malfortaj bazoj, do energio por formi hidrogenan ligan inter acetacidaj molekuloj kaj karbonil-havaj kombinaĵoj ne kompensos energion por rompi ciklan dimeron de aceta acido. Sekve, energie pli profita estas konservi ciklajn dimerojn de aceta acido, ol formi interakci-produktojn de karbonilaj kombinaĵoj kun aceta acido.

Komparante kalkul—, adici— kaj eksperimentajn kurbojn por malatigo de glaciĝa temperaturo de acetacidaj solvaĵoj oni evidentigas sekvajn laŭlegcojn. Kemiaj interakcioj de eĉ plej aktivaj karbonilaj kombinaĵoj kun aceta acido konsistigas signife pli malgrandan ŝanĝo-parton de korpusklo-nombro en ĝenerala ŝanĝo de korpuskloj en trikomponenta sistemo (ĉirkaŭ 7—15%). Sekve, kemia aktiveco de la aceta acido kiel solvanto ne influas decide-grave eliron de interakci-produktoj en sistemoj de aldehidoj (ketonoj) kun fenoloj. Dielektrika konstanto de aceta acido kaj benzeno ne multe diferencas unu de la alia. Verŝajne, kun enmeto de solvitaj substancoj en acetacidon okazas pligrandiĝo de ĝia dielektrika konstanto je kosto de ioma malgrandiĝo de cikla dimeriĝo. Tio rezultigas malgrandiĝon de produkt-eliro por kemia interakcio en acetacidaj solvaĵoj kompare kun la benzenaj solvaĵoj.

Ordo de reakcia kapablo por aldehidoj kaj ketonoj ĝenerale konserviĝas en ambaŭ solvantoj: plej aktivaj okazos ketonoj de alifata vico, malplej aktivaj — aldehidoj kaj ketonoj de aromata vico. Escepton prezentas izovaleraldehido, kiu laŭ sia aktiveco cedas al ĉiuj elektitaj aldehidoj kaj ketonoj.

Tabelo 2.

Konstantoj de stabileco en sistemoj de aldehidoj kaj ketonoj kun unuatomaj fenoloj en diversaj solvantoj.

aldehido, ketono	fenolo			α -naftolo		β -naftolo	
	CCl_4	C_6H_6	CH_3COOH	CCl_4	CH_3COOH	CCl_4	CH_3COOH
acet-aldehido	—	112,19	0,36	2,26	0,50	2,56	0,77
butira aldehido	5,13	489,71	0,40	3,81	0,57	5,72	0,83
izovalera aldehido	—	74,12	—	6,28	0,41	7,47	0,45
acetono	12,31	138,05	0,40	—	0,52	—	0,62
metiletilketono	10,30	371,47	0,44	—	0,64	—	0,77
benzaldehido	4,85	63,09	0,33	4,32	0,39	4,66	0,36
acetofenono	8,32	120,22	0,32	—	—	—	—
benzofenono	7,82	60,24	0,30	—	—	—	—

* konstantoj de stabileco prezentiĝas per [mol]-oj

Ni faris kamparan taksadon de stabileco en kompleksoj aldehido (ketono) — fenolo en solvantoj de diversa kemia aktiveco. En tabelo 2 estas prezentataj konstantoj de stabileco, prenitaj el (9), kie estas studita kompleksiĝo de aldehidoj kaj ketonoj kun fenoloj en karbona tetraklorido per ultraruĝaj spektroj, ankaŭ donitaĵoj de (10), kiu studis hidrogenan ligan inter aldehidoj kaj naftoloj ankaŭ en CCl_4 kaj rezultoj de niaj esploroj en aceta acido kaj benzeno.

El la tabelo videblas, ke stabileco de la kompleksoj en aceta acido kompare kun tiu en CCl_4 laŭ (9) estas proksimume 10—15—oble pli malgranda, laŭ (10) —5—10—oble plimalgranda. Stabileco de la kompleksoj en aceta acido kompare kun tiu en la benzeno plimalgrandas pli ol 200—oble. Sekve CCl_4 estas neinerta rilate al benzeno en tiu grado, en kiu aceta acido aspektas rilate al CCl_4 .

LITERATURO:

1. Ф. Ф. Чешко, Н. Ш. Тавадзе „Докл. А. Н. СССР“, 65, 833, (1954)
2. Ф. Ф. Чешко, „Ж. физ. хим.“ 33, 745, (1959).
3. Т. R. Sechardу, L. N. Murty, „Pros. Ind. Ccd. Sci“, A, 16, 50, (1942)
4. К. Д. Неницеску, Органическая химия, пер. с рум. том 2, стр. 20 (1963)
5. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, пер. с англ. изд. Мир, стр. 28, 29, 30, 70, 158, 189 (1964).
6. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов, изд. Харьк. унив. стр. 414. 435 (1959).
7. Н. А. Измайлов, „Ж. физ. хим.“, 27, 807, (1953).
8. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, госхимиздат, стр. 221, (1962).
9. Т. Gramstad, „Spectrochimica Acta“, 19, 497, (1962)
10. В. Н. Ушкалова, Изучение межмолекулярного взаимодействия в системах альдегид-фенол-четырёххлористый углерод, Канд. дисс., Томск, (1966).