

Die quantitative Beschreibung der Lösungsmittelpolarität binärer Gemische unter Berücksichtigung verschiedener Polaritätsskalen

Heinz Langhals

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 23. Januar 1981

Die Lösungsmittelpolaritäten von 12 binären Gemischen sind als Funktion ihrer Zusammensetzung unter Berücksichtigung von 6 Polaritätsskalen untersucht worden. Sie erfüllen alle quantitativ eine Zwei-Parameter-Gleichung, mit deren Hilfe u. a. Abweichungen von der linearen Korrelation der Polaritätsskalen bei Gemischen erklärt werden können.

A Quantitative Description of Polarity of Binary Solvent Mixtures Using Different Polarity Scales

The solvent polarities of 12 binary mixtures have been examined using 6 polarity scales as a function of their composition. They are quantitatively described by a simple, closed form, two-parameter equation which can explain e. g. deviations from linear correlations of polarity scales for mixtures.

Die quantitative Beschreibung der Polarität eines Lösungsmittels ist ein wichtiges Problem in der Organischen Chemie. Da rein physikalische Solvens-Eigenschaften für die Beschreibung der makroskopischen Lösungsmittelpolarität nur verhältnismäßig grobe Maße darstellen^{1–3}, brachte die Entwicklung von empirischen Polaritätsskalen auf der Basis lösungsmittelabhängiger Prozesse einen wesentlichen Fortschritt^{4–9}. Die für reine Lösungsmittel beobachtete lineare Korrelation dieser Skalen^{6, 12, 20–22} legt zwar die Existenz eines allgemein gültigen Polaritätsmaßes nahe, demgegenüber werden jedoch bei Lösungsmittelgemischen größere Abweichungen beobachtet^{1, 5, 11}.

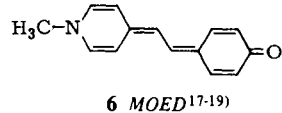
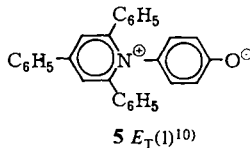
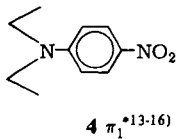
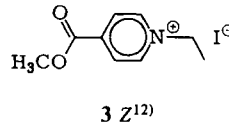
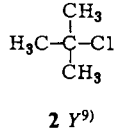
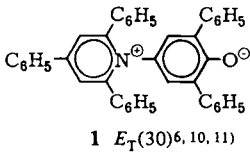
In vorangegangenen Arbeiten^{23–26} konnte gezeigt werden, daß die Polarität eines binären Gemisches, bestimmt nach der E_T (30)-Skala von *Dimroth, Reichardt* und Mitarbb.¹⁰, als Funktion seiner Zusammensetzung durch Gleichung (1) beschrieben wird ($P_G = E_T$ (30)).

$$P_G = E_D \cdot \ln \left(\frac{c_p}{c^*} + 1 \right) + P_G^0 \quad (1)$$

c_p in Gl. (1) ist die Konzentration der polaren Komponente (die Komponente mit dem größeren E_T (30)-Wert) und P_G^0 der P_G -Wert der reinen schwächer polaren Komponente. Die Größen E_D (Energiedurchgriff) und c^* (Erscheinungskonzentration) sind empirisch zu bestimmende Parameter der Gleichung²³. Die E_T (30)-Werte [vgl. Gl. (1)] sind die molaren Anregungsenergien der Solvatochromiebande des Pyridiniophenolats **1** und werden aus λ_{\max} dieser Bande mit Hilfe von Gl. (2) berechnet.

$$E_T(30) [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}] = 28590 [\text{kcal} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}] / \lambda_{\max} \quad (2)$$

Im vorliegenden Beitrag wird geprüft, ob Gl. (1) auch andere Polaritätsskalen für binäre Gemische quantitativ beschreibt. Besonderer Wert wurde dabei auf die Polaritätsskalen 1–4 gelegt, da sie häufig verwendet werden und auf unterschiedlichen Effekten beruhen. Skala 1 (bzw. 6) basiert auf der lösungsmittelabhängigen Lage der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Solvatochromiebande von 1 (bzw. 6), einer negativ solvatochromen Substanz, Skala 4 auf einer analogen, jedoch positiven solvatochromen Verschiebung der Absorption. Skala 3 verwendet als Meßsonde die lösungsmittelabhängige Lage eines Charge-Transfer-Übergangs und Skala 2 die Solvolysereaktion von *tert*-Butylchlorid. Zu beachten ist weiterhin, daß Skala 5 nach Untersuchungen von *Dimroth, Reichardt* und Mitarbb. empfindlich auf Wasserstoffbrücken bildende H-Donatoren anspricht¹⁰ und für protische Lösungsmittel keine gute Korrelation mit den anderen Polaritätsskalen ergibt. Dieser Effekt ist in abgeschwächter Form ebenfalls für 1 in Erwägung gezogen worden^{15,21}. Bei Skala 2 wird diskutiert, ob die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Solvolyse von 2 vom umgebenden Medium auf einer Solvation des Übergangszustandes der Reaktion oder eher des Grundzustands beruht^{9,27–30}.



Ergebnisse

Die Polaritäten der Gemische von Tab. 1 wurden nach den beschriebenen Polaritätsskalen bestimmt. Die untersuchten Polaritätsskalen erfüllen für alle Lösungsmittelgemische von Tab. 1 die Gleichung (1).

Beim Auftragen von P_G (und davon abgeleitet $P_G - P_G^0$) gegen $\ln(c_p/c^* + 1)$ werden Geraden erhalten, von denen einige in Abb. 1 wiedergegeben sind.

Wie sich auch leicht visuell feststellen läßt, ist Gl. (1) über mehrere Zehnerpotenzen von c_p erfüllt. Die Abweichungen von den Geraden sind rein statistisch und liegen in der gleichen Größenordnung wie die Unsicherheiten der jeweiligen Meßmethode. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wie bereits erwähnt, spricht die Solvatochromie von 5 stark auf Wasserstoffbrücken-bildende Substanzen an¹⁰. Umso bemerkenswerter ist, daß Gl. (1) bei Skala 5 sogar für das stark zu H-Brücken neigende Gemisch Wasser/Ethanol (Tab. 1) erfüllt ist.

Bei den Gemischen Wasser/Ethanol wird außerdem eine Besonderheit beobachtet, über die bei anderen Gemischen bereits berichtet worden ist²⁶. Für Wasserkonzentrationen $c_p > 30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (c_k) geht die Funktion nach Gl. (1) in eine weitere mit anderen Parametern E_D und c^* über (Bildung von 2 Geraden. Für $c_p > c_k$ und $c_p < c_k$ gilt jeweils Gl. (1), aber mit unterschiedlichen Parametern). Diese besondere Eigenschaft des Gemisches Wasser/Ethanol tritt bei allen untersuchten Polaritätsskalen auf

Tab. 1. Vergleich der Polaritätsskalen

Skala ^{a)}	Gemisch ^{b)}	$c_p^{c,d)}$	$E_D^{e,f)}$	$c^{*d,g)}$	$r^{h)}$	$n^{i)}$	$\sigma_{E_D}^{e,i)}$	$F_G^{e,k)}$
$E_T(30)$	Wasser/Ethanol ^{o)}	0.06 - 38.7	1.64	6.83	0.99232	27	0.04	51.9
$E_T(30)$	Methanol/Aceton	0.03 - 25	2.53	0.10	0.99973	29	0.02	42.2
Y	Wasser/Ethanol ^{l)}	0.06 - 30	0.64 ^{m,n)}	7.48	0.99956	12	0.01 ^{m)}	-2.05 ^{m)}
Y	(Wasser/Ethanol) ^{l,o,p)}	30 - 55.4	0.85 ^{m,q)}	(0.09)	(0.99625)	(17)	(0.02) ^{m)}	(-5.92) ^{m)}
Y	Wasser/Methanol ^{l)}	0.0 - 55.4	3.91 ^{m,s)}	24.0	0.99972	11	0.03 ^{m)}	-1.12
Z	Methanol/Dioxan	0.03 - 24.7	8.52	2.66	0.99384	31	0.18	63.0
Z	Methanol/Aceton	0.03 - 24.7	4.66	0.65	0.99993	31	0.01	66.3
Z	Ethanol/Acetonitril ^{l)}	0.02 - 17.1	2.76	0.80	0.99781	47	0.04	72.2
π_T^\dagger	Wasser/Ethanol ^{o)}	0.06 - 55.4	-1.71	3.08	-0.99846	31	0.02	74.8
π_T^\dagger	Ethanol/n-Heptan	0.02 - 17.1	-3.13	2.93	-0.99681	33	0.04	78.7
$E_T(1)$	Wasser/Ethanol ^{o)}	0.06 - 30	6.67	49.7	0.99740	34	0.10	35.2
$E_T(1)$	(Wasser/Ethanol) ^{o,p)}	30 - 55.4	(11.37)	0.01	(0.98809)	(7)	(0.79)	(11.3)
MOED	Wasser/Ethanol ^{o)}	0.06 - 55.4	2.04	5.47	0.99168	24	0.06	55.9
MOED	Methanol/Aceton	0.03 - 24.7	2.25	0.31	0.99952	30	0.01	49.3

a) Polaritätsskala, siehe Text. - b) Untersuchtes Lösungsmittelgemisch, die polare Komponente ist zuerst aufgeführt. - c) Untersuchter Konzentrationsbereich. - d) In $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. - e) In $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, zum Umrechnen in SI-Einheiten wird mit dem Faktor 4.2 multipliziert. - f) Energiedurchgriff nach Gl. (1). - g) Erscheinungskonzentration nach Gl. (1). - h) Korrelationskoeffizient nach Gl. (1). - i) Anzahl der Meßwerte. - j) Varianz von E_D . - k) Polaritätswert der reinen, unpolaren Komponente. - l) Unter Verwendung der Werte nach Lit. 8). - m) In Y-Einheiten, zur Umrechnung in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ muß mit einem Faktor 0.733 multipliziert werden. - n) $3.70 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. - o) Für $c_p > 30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (c_p) wird eine zweite, steilere Gerade beobachtet. - p) $c_p > c_1$. - q) $4.94 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. - r) Für $c_p > 6.8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ wird eine zweite Gerade nach Gl. (1) mit geringerer Steigung beobachtet. - s) 2.87 kcal/mol .

und ist für einige Beispiele aus Abb. 2 zu ersehen. Der Übergang bei c_k erfolgt sehr abrupt und stellt einen Knick in der Funktion nach Gl. (1) (bzw. $P_G = f(\ln c_p)^{23}$) dar. Diese Besonderheit im polaren Verhalten des Gemisches verdient insofern Beachtung, als häufig im Gemisch Wasser/Ethanol lösungsmittelabhängige Effekte untersucht werden, und weil nach den gefundenen Ergebnissen für $c_p > c_k$ und $c_p < c_k$ unterschiedliche Lösungsmittelstrukturen zu erwarten stehen.

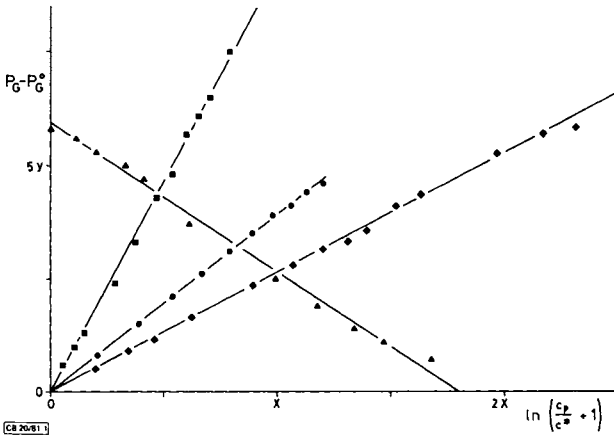


Abb. 1. Linearer Zusammenhang zwischen P_G und $\ln(c_p/c^* + 1)$ für verschiedene Polaritätsskalen [Gl. (1)]

◆: E_T (30) (1) Methanol/Aceton, $x = 2$, $y = 2$; ●: Y (2) Wasser/Methanol, $x = 1$, $y = 1$; ■: Z (3) Methanol/Aceton, $x = 2$, $y = 1$; ▲: π^* (4) Ethanol/n-Heptan, $x = 1$, $y = 1$; Ordinate: $P_G - P_G^0 + 5.9$

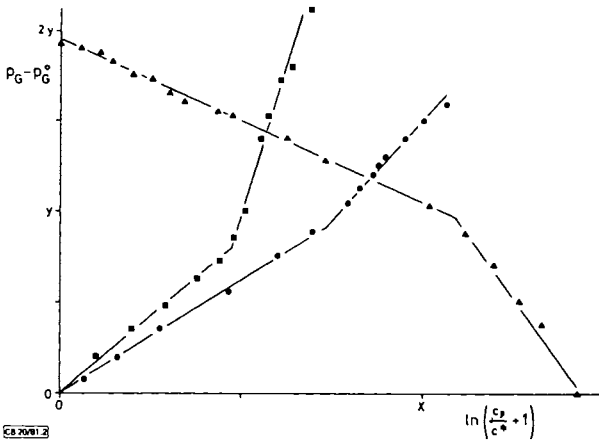


Abb. 2. Doppelgeraden nach Gl. (1) für das Gemisch Wasser/Ethanol
●: Y (2), $x = 2$, $y = 1$; ■: E_T (1) (5), $x = 1$, $y = 4$; ▲: π^* (4), $x = 2$, $y = 4$;
Ordinate: $P_G - P_G^0 + 7.7$

Diskussion der Ergebnisse

Wie aus den geschilderten Ergebnissen zu ersehen ist, beschreibt Gl. (1) das polare Verhalten binärer Gemische bei Polaritätsskalen, die aus sehr unterschiedlichen Effekten abgeleitet worden sind. Die Vielzahl und Verschiedenartigkeit der untersuchten binären Lösungsmittelgemische (s. a. Lit.^{26,31)}) sowie der Polaritätsskalen (Tab. 1) legt nahe, daß Gl. (1) eine weitgehend gültige Beschreibung des polaren Verhaltens von binären Flüssigkeitgemischen darstellt und läßt verstehen, daß im allgemeinen bei Auftragen der Polarität eines Gemisches nicht, wie zunächst erwartet, Geraden, sondern gekrümmte Kurven^{5,10,16,22,32)} erhalten werden.

Die Gültigkeit von Gl. (1) ist ein weiterer Hinweis auf die Existenz eines allgemein gültigen Polaritätsmaßes: es ist zu erwarten, daß den zunächst empirisch aufgestellten Polaritätsskalen gleichartige Ursachen zugrunde liegen. Die beobachteten Gesetzmäßigkeiten ermöglichen z. B. die Polarität eines Gemisches exakt einzustellen und sind z. B. bei Solvolysereaktionen zu berücksichtigen, wenn im Verlaufe der Reaktion die Konzentration c^* einer Komponente über- oder unterschritten wird. Die Polarität des Mediums kann sich dann stark verändern. Weiterhin können unter Anwendung von Gl. (1) die Eigenschaften von Polymeren durch Copolymerisation oder durch Zusätze (Weichmacher) gezielt beeinflußt werden. Hierüber wird in anderem Zusammenhang berichtet. Bemerkenswert ist, wie schon gesagt, daß Skala 5, die stark von Wasserstoffbrückenbindern beeinflußt wird, ebenfalls Gl. (1) erfüllt. Dieses Ergebnis ist ein Indiz dafür, daß Polaritätseffekte, die auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden, zusammen mit anderen Effekten einheitlich beschrieben werden können.

Bisher ungeklärt war die Frage, weshalb bei binären Lösungsmittelgemischen Abweichungen von der linearen Korrelation der Polaritätsskalen auftreten, während sie für reine Lösungsmittel gut erfüllt ist. Dieser unerwartete und bislang nicht verstandene Befund findet nun auf der Basis des vorgestellten quantitativen Zusammenhangs [Gl. (1)] eine befriedigende Erklärung: Wie schon anderen Orts dargelegt²³⁾, läßt sich die Funktion nach Gl. (1) in zwei Bereiche unterteilen. Für Konzentrationen $c_p \ll c^*$ verhalten sich die Beiträge beider Lösungsmittel zur Gesamtpolarität additiv, die Funktion nach Gl. (1) kann also durch eine lineare Funktion angenähert werden. Für $c_p \gg c^*$ ist diese Funktion jedoch logarithmisch. Der experimentell zugängliche Bereich c_p reicht nur von $c_p = 0$ bis zur Konzentration des reinen, polaren Lösungsmittels ($c_p \text{ max}$). Gilt $c_p \text{ max} \ll c^*$, so verhalten sich die Polaritäten der Lösungsmittelkomponenten näherungsweise additiv. In diesem Falle ist eine Korrelation der Polaritätsskalen zu erwarten. Kann jedoch experimentell c^* deutlich überschritten werden ($c_p \text{ max} > c^*$), gilt für $c_p > c^*$ der genannte lineare Zusammenhang nicht mehr (Krümmung). Der dann gültige, nichtlineare (transzendent irrationale) Zusammenhang sollte sich bei verschiedenen Polaritätsskalen unterschiedlich stark auswirken, da beide Parameter von Gl. (1) zum Tragen kommen. Eine lineare Beziehung zwischen den Polaritätsskalen ist somit nicht mehr gegeben. Die beobachteten Abweichungen sind also eine notwendige Folge der Gültigkeit von Gl. (1).

Herrn Prof. Dr. *Christoph Rüchardt* sei an dieser Stelle für seine Unterstützung und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: DMR 21 der Fa. Zeiss.

4-(2,4,6-Triphenyl-1-pyridinio)phenolat ($E_T(1)$, **5**)¹⁰ und 1-(Diethylamino)-4-nitrobenzol ($\pi\ddagger$, **4**)^{33,34} werden nach Lit.-Angaben synthetisiert und die verwendeten Lösungsmittel nach üblichen Methoden gereinigt.

2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat (E_T (**30**), **1**): Die Synthese erfolgt nach Lit.-Angaben¹⁰. Abweichend von diesen wird **1** aus 450 ml Methanol/Wasser (1:1), bezogen auf 1.0 g Ausgangsmaterial (1-Perchlorat), umkristallisiert.

1-Ethyl-4-(methoxycarbonyl)pyridinium-iodid (**Z**, **3**)¹²: 20 ml Ethyliodid werden unter Umschwenken mit 3.0 g (19.6 mmol) 4-Pyridincarbonsäure-methylester unter Eiskühlung versetzt. Die Mischung färbt sich rot, und es fallen orangefarbene Kristalle aus. Man läßt über Nacht bei 5 °C unter Feuchtigkeitsausschluß stehen. Das auskristallisierte **3** wird abgesaugt und mit Ether gewaschen (große, orangefarbene Kristalltafeln). **3** kann ohne weitere Reinigung für die spektroskopischen Untersuchungen eingesetzt werden. Ausb. 5.6 g (92 %). Schmp. 111 – 114 °C (Lit.¹² 111 – 112 °C).

1,4-Dimethylpyridinium-iodid^{17–19}): Zu 20 ml Methyliodid werden unter Eiskühlung und Umschwenken nach und nach 2.0 g (21.5 mmol) 4-Methylpyridin gegeben. Die Mischung färbt sich unter leichtem Erwärmen gelb, und es fällt ein farblos, kristalliner Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation läßt man über Nacht bei –20 °C stehen, saugt anschließend ab und wäscht mit Ether. Die isolierte Verbindung ist lichtempfindlich und wird ohne weitere Reinigung umgesetzt. Ausb. 4.25 g (84 %), Schmp. 144 °C (Lit.¹⁹ 144 °C).

4-[2-(1-Methyl-4(1H)-pyridinyliden)ethyliden]-2,5-cyclohexadien-1-on (MOED, **6**)^{17–19}): 4.25 g (18.1 mmol) 1,4-Dimethylpyridinium-iodid, 1.5 ml Piperidin und 2.18 g (17.9 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd werden in 20 ml absol. Ethanol suspendiert und anschließend 4 h unter Rückfluß gekocht. Die beim Abkühlen auf Raumtemp. ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig absol. Ethanol gewaschen und in 100 ml 0.2 M KOH suspendiert. Die Mischung wird 30 min lang auf 80 °C erwärmt und heiß filtriert. Beim Abkühlen fallen große, rotviolette Kristallplatten aus, die ohne weitere Reinigung für die spektroskopischen Messungen verwendet werden können. Ausb. 3.2 g (85 %). Schmp. 220 °C (Lit.¹⁹ 220 °C).

Bestimmung von E_D und c^* binärer Lösungsmittelgemische: Die Bestimmung der Parameter von Gl. (2) erfolgt analog Lit.-Angaben^{23,24}. Die Auswertung der Meßergebnisse ist mit dem Rechenprogramm POLAR²³ (in FORTRAN V) am Rechenzentrum der Universität Freiburg vorgenommen worden.

¹ A. Streitwieser jr., Chem. Rev. **56**, 620 (1956).

² K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, 1. Aufl., S. 143–174, VEB, Berlin 1971.

³ S. Brownstein, Can. J. Chem. **38**, 1590 (1960).

⁴ S. Winstein, E. Grunwald und H. W. Jones, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2700 (1951).

⁵ C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1979.

⁶ C. Reichardt, Angew. Chem. **91**, 119 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 98 (1979).

⁷ A. Koppel und V. A. Palm, in N. B. Chapman und J. Shorter, Advances in Linear Free Energy Relationships, 1. Aufl., S. 203–280, Plenum Press, London 1973.

⁸ A. H. Fainberg und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2770 (1956).

⁹ S. Winstein und A. H. Fainberg, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5937 (1957).

¹⁰ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. **661**, 1 (1963).

¹¹ K. Dimroth und C. Reichardt, Fortschr. Chem. Forsch. **11**, 1 (1968).

¹² E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3253 (1958).

- 13) *M. J. Kamlet, E. G. Kayser, J. W. Eastes und W. H. Gilligan*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5210 (1973).
- 14) *M. J. Kamlet und R. W. Taft*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 377 (1976).
- 15) *M. J. Kamlet, J. L. Abboud und R. W. Taft*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6027 (1977).
- 16) *M. J. Kamlet, T. N. Hall, J. Boykin und R. W. Taft*, *J. Org. Chem.* **44**, 2599 (1979).
- 17) *L. G. S. Brooker, G. H. Keyes und D. W. Heseltine*, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5350 (1951).
- 18) *S. Hünig und O. Rosenthal*, *Liebigs Ann. Chem.* **592**, 161 (1955).
- 19) *M. J. Minch und S. S. Shah*, *J. Chem. Educ.* **54**, 709 (1976).
- 20) *T. E. Gough, D. E. Irish und I. R. Lantzke*, Spectroscopic Measurements, in *A. K. Covington und T. Dickinson*, *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, S. 405 ff., Plenum Press, London 1973.
- 21) *F. W. Fowler, A. R. Katritzki und R. J. D. Rutherford*, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 460.
- 22) *R. D. Cramer*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1849 (1980).
- 23) *H. Langhals*, *Nouv. J. Chim.* **5**, 97 (1981).
- 24) *H. Langhals*, *Z. Anal. Chem.* **305**, 26 (1981).
- 25) *H. Langhals*, DOS 3043 897.2 vom 21. 11. 1980.
- 26) *H. Langhals*, DOS 3043 984.0 vom 21. 11. 1980.
- 27) *E. M. Arnett, W. G. Bentrude und P. Mc C. Duggleby*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2048 (1965).
- 28) *A. J. Parker, U. Mayer, R. Schmid und V. Gutmann*, *J. Org. Chem.* **43**, 1843 (1978).
- 29) *M. H. Abraham*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 1343.
- 30) *M. H. Abraham und R. J. Abraham*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 47.
- 31) *H. Langhals*, *Z. Anal. Chem.*, im Druck.
- 32) *H. Langhals, E. Fritz und I. Mergelsberg*, *Chem. Ber.* **113**, 3662 (1980).
- 33) *G. M. Bennett und E. V. Bell*, *Org. Synth., Coll. Vol. II*, 223 (1950).
- 34) *W. C. Davies*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1932**, 295.

[20/81]