

## EINFLUSS DER ADSORPTIONSKINETIK AUF DEN VERLAUF DER ADSORPTIONSISOTHERMEN VON 4,5-IMIDAZOL-DICARBONSÄURE-DIALKYLAMIDEN

H.-D. DÖRFLER

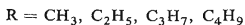
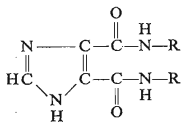
*Martin-Luther-Universität, Sektion Chemie, 402 Halle [S., DDR*

Eingegangen am 23. Juni 1976

Mittels Wechselstrompolarographie wurde das Elektrosorptionsverhalten von homologen 4,5-Imidazol-dicarbonensäure-dialkylamiden (Alkyl = Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl) untersucht. Die wechselstrompolarographischen Messungen beziehen sich auf die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des Kapazitäts-Potentialverlaufes ( $C_d$ - $E$ -Kurven), sowie auf die Verfolgung der Adsorptionskinetik in Form des Kapazitäts-Zeitverlaufes im Potentialgebiet maximaler Adsorption ( $E_m$ ). Die Adsorptionskinetik ergab, daß die Adsorption obiger Verbindungsklasse sich stark diffusionskontrolliert gestaltet. Das Erreichen der Gleichgewichtseinstellung wurde über einen modifizierten Koryta-Ansatz geprüft. Ferner wurde mittels Adsorptionskinetik festgestellt, daß die Nichtgleichgewichtsisothermen Abwandlungen im Isothermentyp vortäuschen können in Abhängigkeit von der Länge der Alkylgruppe. Die Gleichgewichtsisothermen lassen sich sämtlich dem Langmuirtyp zuordnen. Dies gibt Hinweise auf eine lockere Packungsdichte in der Adsorptionsschicht. Die Adsorptionskoeffizienten und die freie Standardadsorptionsenthalpie werden von der Länge der Kohlenwasserstoffanteile systematisch beeinflußt und drücken quantitativ die starke Adsorptionsaffinität der Imidazol-dicarbonensäure-amid-Grundstruktur aus.

Bereits Vetterl<sup>1</sup> konnte durch Elektrosorptionsstudien an der Grenzfläche Quecksilber/Elektrolyt nachweisen, daß die in der RNS und DNS enthaltenen Basen Adenin, Guanin, Thymin und Cytosin, sowie Uracil von allen übrigen biologisch relevanten Purin- und Pyrimidinderivaten auch die größte Neigung zur intramolekularen Wechselwirkung in Adsorptionsschichten besitzen. Dadurch konnten gewisse Parallelen zwischen biologischen Eigenschaften und Adsorptionsverhalten hergestellt werden.

In Fortsetzung der systematischen Bearbeitung des Elektrosorptionsverhaltens von Phosphororganika<sup>2</sup>, homologen aliphatischen Alkoholen<sup>3</sup> und homologen aliphatischen Aminen und Aminhydrochloride<sup>4</sup>, sowie ausgehend von den Ergebnissen der Untersuchungen von Vetterl<sup>1</sup>, sollten an Verbindungen mit ähnlicher, aber einfacherer Struktur, diese Studien erweitert werden. Dafür bieten sich die Imidazol-dicarbonensäure-dialkylamide der chemischen Struktur



an. Das biologische Interesse dieser Verbindungsklasse wird außerdem dadurch unterstrichen, daß bei diesen heterocyclischen Alkylamiden die  $\text{—C—NH—}$  Gruppierung vorliegt, welche erfahrungsgemäß eine herbizide Wirkung auslöst, wenn diese als Pflanzenschutzmittel appliziert werden.



Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen bestand zunächst im Überprüfen, in welcher Weise die Imidazol-dicarbonsäure-derivate überhaupt zur Adsorption befähigt sind und in welcher Größenordnung die intermolekulare Wechselwirkung in der Adsorptionsschicht ausgebildet ist. Als einschränkend für eine umfassende Bearbeitung der homologen Reihe erwies sich die zu geringe Löslichkeit der länger-kettigen Alkylamide (unlöslich ab  $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$  etc.).

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Methodik

Die Differentialkapazitätskurven wurden mit dem Gleich-Wechselstrompolarographen Typ GWP 563 (Akademiewerkstätten, Berlin) aufgenommen. Zur Überprüfung der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurde mit einer langsam tropfenden Elektrode gearbeitet, welche im Querschnitt nach Angaben von Smith<sup>5</sup> verjüngt wurde. Zunächst wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Kapazitäts-Potentialkurven mit einer Tropfzeit von 3 s gemessen. Nach Bestimmung des Potentials maximaler Adsorption ( $E_m$ ) erfolgte dann die Aufnahme der Kapazitäts-Zeit-verläufe ( $E_m = \text{konst.}$ ) bis zu einem Tropfenleben von 80 s (Adsorptionskinetik).

### Materialien

Die 4,5 Imidazol-dicarbonsäure-dialkylamide wurden nach Schubert und Uhlig<sup>6</sup> durch Umsetzung der Imidazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester mit entsprechenden Aminen zu den N,N'-Dialkylimidazol-4,5 dicarbonsäure-diamiden synthetisiert. Diese Syntheseprodukte wurden durch Umkristallisation aus Wasser, verdünntem Alkohol bzw. absolutem Alkohol gereinigt. Als Reinheitskriterien wurden die Schmelzpunkte herangezogen. Als Leitelektrolyt wurde 1M-KCl verwendet, welcher aus Normalampullen der Fa. Feinchemie K. H. Kallies K. G., Sebnitz, mit zweifach destilliertem Wasser hergestellt wurde. Die Potentiale sind auf die gesättigte Kalomel-elektrode (СКЕ) bezogen.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der wechselstrompolarographischen Kapazitäts-Potentialkurven der Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl- und Dibutylverbindungen zeigen einen fast identischen Verlauf. Geringfügige Differenzen sind in den Kapazitäts-Potentialkurven im positiven Teil der Elektrokapillarkurve zu erkennen. In Abb. 1 ist das Wechselstrompolarogramm für die Dimethylverbindung, stellvertretend für alle übrigen, graphisch dargestellt. Es ist aus den Wechselstrompolarogrammen qualitativ zu erkennen, daß sämtliche Imidazol-dicarbonsäureamide adsorbiert werden. Die Kapazitätsmaxima an der linken Flanke verlaufen,

dem allgemeinen Trend folgend, spitzer. Die Maxima an der rechten Flanke sind stellenweise in ihrer Potentialabhängigkeit als Funktion der Konzentration wenig differenziert. Dieses Ergebnis gibt nach eigenen Erfahrungen erste Hinweise auf eine starke Diffusionshemmung des Adsorptionsgleichgewichtes, wenn insbesondere auch der Vergleich sämtlicher Wechselstrompolarogramme vorgenommen wird.

Die Notwendigkeit der Ergänzung der Kapazitäts-Potentialmessungen durch adsorptionskinetische Kapazitäts-Zeitkurven ergibt sich daher als logische Konsequenz der Bewertung der Wechselstrompolarogramme. Auf jeden Fall schien die Auswertung der Wechselstrompolarogramme in Form von Adsorptionsisothermen ungeeignet, da die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes für dieses Vorgehen die Voraussetzung darstellt.

Der allgemeinen Erfahrung folgend, wurden die Bedeckungsgrade der Adsorptionsisothermen aus den relativen Kapazitätserniedrigungen zunächst bei einem Tropfenleben von 40 s ermittelt. Stellvertretend für alle übrigen Homologen sind in Abb. 2 die Adsorptionsisothermen für die Dibutylverbindung dargestellt. Die resultierenden Adsorptionsisothermen sind jedoch nicht als Gleichgewichtsisothermen anzusprechen. Es ist bemerkenswert, daß die Nichtgleichgewichtsisothermen einen Wechsel im Isothermentyp vortäuschen. Während die Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropylverbindungen Isothermen vom Langmuirtyp bei beiden Temperaturen ausbilden, zeigt die Dibutylverbindung einen s-förmigen Verlauf im Sinne der Frumkin-Isotherme.

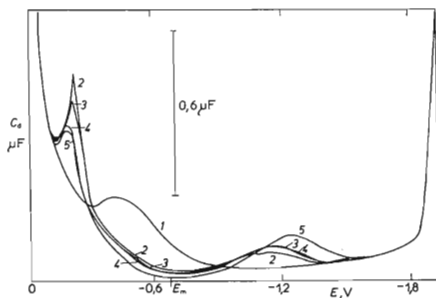


ABB. 1

Kapazitäts-Potentialkurven des 4,5-Imidazol-dicarbonsäure-dimethylamid als Funktionen der Konzentration bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$

Tropfzeit  $t_z = 3$  s mittels automatischen Tropfzeitgebers, Frequenz des überlagerten Wechselstromes: 78 Hz. Amplitude der überlagerten Wechselspannung 10 mV. 1 1M-KCl; Konzentrationen des Tensides:  $2.4 \cdot 10^{-4}$  M;  $3.7 \cdot 10^{-4}$  M;  $4.9 \cdot 10^{-4}$  M;  $5.4 \cdot 10^{-3}$  M.

Dieser Befund steht durchaus mit Ergebnissen, welche an aliphatischen Aminen beobachtet wurden<sup>4</sup> im Einklang. Eine Kettenverlängerung bewirkt eine Zunahme der Molekularattraktion. Die Unregelmäßigkeiten im Temperaturverhalten zogen jedoch dieses Ergebnis in Zweifel.

Daher wurden erneute Messungen bei längeren Tropfzeiten durchgeführt. Die Auswertung dieser Ergebnisse führte zu dem Erkenntnis, daß Tropfzeiten zwischen 70 und 80 s für die Überwindung der Diffusionshemmung erforderlich sind. Dieses Erkenntnis resultierte aus der Zeitanalyse der Gleichgewichtseinstellung im Sinne der Koryta-Gleichung, welche quantitativ den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtseinstellzeit und der Tensidkonzentration in Beziehung setzt. Von Jehring<sup>7</sup> wurde für die speziellen Bedingungen der Wechselstrompolarographie eine Umformung der Koryta-Gleichung vorgenommen. Aus dieser geht hervor, daß die relative Kapazitätserniedrigung dividiert durch  $C_0$  gegen  $t^{7/6}$  (bzw.  $t^{1/2}$ ) aufgetragen, eine Gerade ergibt. Der Anstieg der Geraden ist der Konzentration proportional. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit, die Gleichgewichtseinstellung des Adsorptionsvorganges zu kontrollieren. Im Fall, daß bei der vorgelegten Konzentration die Gleichgewichtseinstellung zeitlich abgeschlossen ist, mündet die Gerade in eine Parallele zur Zeitachse ein. Damit besteht die Möglichkeit, die thermodynamische Konsistenz der Adsorptionsisothermen zu bewerten.

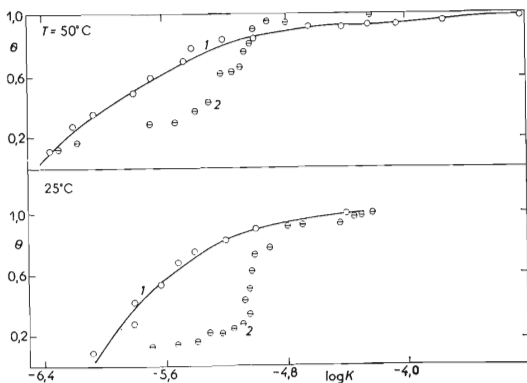


ABB. 2

Adsorptionsisothermen des 4,5 Imidazol-dicarbonsäure-di-n-butylamids bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$   
 1  $t_z = 80$  s (Gleichgewichtsisothermen); 2  $t_z = 40$  s (Nichtgleichgewichtsisothermen)

In Abb. 3 ist die Zeitanalyse der Gleichgewichtseinstellung für die vier Homologen (Methyl bis Butyl) vorgenommen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur eine repräsentative Konzentration für die jeweilige Verbindung graphisch dargestellt. Das Einmünden der Geraden in die Parallele bedeutet das Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes. Ein gewisser Trend in der Kettenlängenabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung zeichnet sich ebenfalls ab.

Die in Auswertung obiger adsorptionskinetischer Messungen resultierenden Gleichgewichtsisothermen sind für die Dibutylverbindung in Abb. 2 dargestellt. Die Gleichgewichtsisothermen liegen im Vergleich zu den Nichtgleichgewichtsisothermen generell bei niedrigeren Konzentrationen und zeichnen sich durch keinerlei Abwandlung im Isothermentyp aus. Die Adsorptionsisothermen der 4 homologen Imidazoldicarbonsäureamide lassen sich sämtlich dem Langmuirtyp zuordnen. Das bedeutet, daß die Molekularattraktion zwischen den Molekülen in der Adsorptionsschicht nicht auftritt. Damit bestehen Anhaltspunkte dafür, daß die Packungsdichte in der Adsorptionsschicht relativ gering ist. Dies hängt wahrscheinlich mit der relativ freien Beweglichkeit der KW-Ketten der Alkylamidgruppierung zusammen.

Weiter ist dem Isothermenverlauf zu entnehmen, daß dieser sich über ein breites Konzentrationsintervall hinzieht. Das bedeutet zugleich, daß die relativen Kapazitätserniedrigungen aufeinanderfolgender Konzentrationen sich nicht gravierend unterscheiden. Entsprechend ist auch die Streubreite der  $\theta$ -Werte höher anzusetzen. Damit werden allerdings gewisse Feinheiten im Temperaturverhalten verwischt.

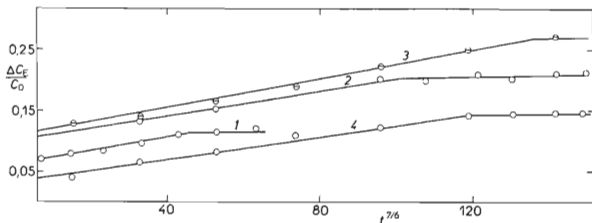


ABB. 3

Analyse der Zeit der diffusionskontrollierten Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes entsprechend der Koryta-Gleichung

$\Delta C_E$  = relative Kapazitätserniedrigung,  $C_0$  = Differentialkapazität des Grundelektrolyten (1M-KCl). 1 R =  $\text{CH}_3$  ( $K = 4 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ); 2 R =  $\text{C}_2\text{H}_5$  ( $K = 6 \cdot 10^{-6}\text{M}$ ); 3 R =  $\text{C}_3\text{H}_7$  ( $K = 3 \cdot 10^{-6}\text{M}$ ); 4 R =  $\text{C}_4\text{H}_9$  ( $K = 1,58 \cdot 10^{-6}\text{M}$ ).

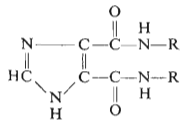
In Tabelle I sind die in Auswertung der Adsorptionsisothermen resultierenden Adsorptionsparameter zusammengefaßt. Aus den  $K_{0,5}^{\theta}$ -Werten, d. h. den Konzentrationen, bei denen die Adsorptionsisothermen den Bedeckungsgrad  $\theta = 0,5$  erreichen, ist abzulesen, daß diese mit steigender Kettenlänge der Alkylgruppen abfallen. Eine Temperaturabhängigkeit ist nur bei der Dimethyl- und Diäthylverbindung diskutierbar. Bei der Di-propyl- und Dibutylverbindung ist eine quantitative Interpretation der Temperaturabhängigkeit durch die Streubreite der Meßwerte in Frage gestellt.

Für die Werte des Adsorptionskoeffizienten  $b$  und der freien Standardadsorptionsenthalpie  $\Delta G_A$  gilt entsprechendes. Ein systematischer Zuwachs beider Größen mit steigender C-Zahl der KW-Ketten kommt zum Ausdruck. Wahrscheinlich orientieren sich die KW-Ketten zur Quecksilberphase. Es ist ferner festzustellen, daß die heterocyclische Imidazol-dicarbon säure-Grundstruktur zur Adsorption befähigt ist. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Koeber und Mitarbeitern<sup>8</sup>, welche nachwiesen, daß z.B. strukturanaloge Cycloimidiumverbindungen über gute Tensid-

TABELLE I

Adsorptionsparameter der homologen 4,5-Imidazoldicarbon säuredialkylamide bei  $T$  25° und 50°C

$E_m$  Potential der maximalen Adsorption;  $t_z$  Tropfzeit (Tropfenleben der Quecksilberelektrode;  $K_{0,5}^{\theta}$  Konzentration, bei welcher die Adsorptionsisotherme den Bedeckungsgrad  $\theta = 0,5$  erreicht;  $a$  Attraktionskonstante nach Frumkin;  $b$  Adsorptionzkoeffizient;  $\Delta G_A$  = Standardadsorptionsenthalpie [ $-\Delta G_A = 2,3025 RT \lg (55,5 b)$ ].

Verbindung	$-E_m$ V	$t_z$ s	$K_{0,5}^{\theta}$ , mol l <sup>-1</sup>		$b \cdot 10^{-3}$ l mol <sup>-1</sup>		$-\Delta G_A$ , kcal mol <sup>-1</sup>	
			25°C	50°C	25°C	50°C	25°C	50°C
								
R = CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	-0,68	70	3,0 <sub>2</sub> · 10 <sup>-5</sup>	6,6 <sub>7</sub> · 10 <sup>-5</sup>	33,1 <sub>1</sub>	14,9 <sub>9</sub>	8,5 <sub>1</sub>	8,7 <sub>2</sub>
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>a</sup>	-0,75	80	3,1 <sub>6</sub> · 10 <sup>-5</sup>	4,7 <sub>9</sub> · 10 <sup>-5</sup>	31,6 <sub>0</sub>	20,8 <sub>7</sub>	8,4 <sub>8</sub>	8,9 <sub>3</sub>
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>a</sup>	-0,73	80	2,5 <sub>2</sub> · 10 <sup>-6</sup>	1,5 <sub>9</sub> · 10 <sup>-6</sup>	369,8 <sub>0</sub>	630,9 <sub>0</sub>	9,9 <sub>4</sub>	11,1 <sub>1</sub>
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>a</sup>	-0,76	80	2,0 <sub>0</sub> · 10 <sup>-6</sup>	1,5 <sub>8</sub> · 10 <sup>-6</sup>	500,0 <sub>0</sub>	630,9 <sub>0</sub>	10,1 <sub>1</sub>	11,1 <sub>1</sub>

<sup>a</sup> Attraktionskonstante nach Frumkin ( $a$ ) für 25° und 50°C ist gleich 0.

eigenschaften verfügen. Die starke Differenzierung in den zwischenmolekularen Wechselwirkungskräften heterocyclischer Verbindungen kamen bereits in den Untersuchungen von Vetterl<sup>1</sup> an den DNS-Basen zum Ausdruck. Die Attraktionskonstante  $a$  nach Frumkin variierte bei diesen Basen zwischen  $a = 0,2-1,5$ . Die  $a$ -Werte der homologen Imidazoldicarbonsäure-dialkylamide sind dagegen sämtlich Null. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist selbstverständlich eingeschränkt durch die Unterschiede in der chemischen Struktur der Verbindungen. Die Imidazoldicarbonsäureimidstruktur ist im Vergleich zu den komplizierteren Strukturen der Purin- und Pyrimidinverbindungen einfacher.

*Prof. Dr. H. Schubert, sowie Dr. V. Uhlig gilt mein besonderer Dank für die Synthese und die Reinigung der untersuchten Verbindungen.*

#### LITERATUR

1. Vetterl V.: diese Zeitschrift 31, 2105 (1966).
2. Dörfler H.-D., Müller E., Pospíšil L., Kůta J.: diese Zeitschrift 40, 3571 (1975).
3. Dörfler H.-D.: Kolloid-Z. Z. Polym., im Druck.
4. Dörfler H.-D.: Kolloid-Z. Z. Polym., im Druck.
5. Smith D. E.: Anal. Chem. 35, 1811 (1963).
6. Uhlig V.: *Dissertation*. Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg 1971.
7. Jehring H.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) 229, 39 (1965).
8. Koeber A., Mellok W., Bloch M.: Soap, Cosmetics, Chemical Specialities 88, 86 (1972).