

## 246. Infrarotspektren tetrasubstituierter Harnstoffe

### Einfluss des Lösungsmittels und des Aggregatzustandes

von Cl. Béguin und Hs. H. Günthard

(22. VIII. 59)

#### 1. Einleitung

Aus Untersuchungen der Abhängigkeit des Dipolmoments von tetrasubstituierten Harnstoffen vom unpolaren Lösungsmittel<sup>1)</sup> fanden BÉGUIN & GÄUMANN, dass die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels nicht die einzige Grösse sein kann, welche das an den Lösungen messbare Dipolmoment beeinflusst. Aus einer Diskussion des Dipolmoments tetrasubstituierter Harnstoffe als Funktion der Konstellation bezüglich der Drehbarkeit um die N-C(=O)-Achse folgerten die Autoren, dass diese Harnstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln in verschiedenen zusammengesetzten Konstellationsgemischen vorliegen. Der Diskussion wurde ein Modell mit festen Bindungsmomenten zugrunde gelegt<sup>2)</sup>.

Von zahlreichen Untersuchungen her ist bekannt, dass wesentlich verschiedene Konstellationen einer Molekel auch verschiedene Schwingungsspektren zeigen. Es lag daher nahe, die dielektrischen Messungen mit Messungen des Infrarotspektrums zu ergänzen. Speziell die Carbonyl-stretching-Schwingung ist in letzter Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, die zu einer Abklärung des Lösungsmiteleinflusses dienen sollten<sup>3)</sup>. Entgegen früheren Ansichten<sup>4)</sup> scheint sich heute der Standpunkt durchzusetzen, dass der Einfluss der Dielektrizitätskonstante vieler unpolarer und polarer Lösungsmittel nicht ausschlaggebend und vor allem auch die mikroskopische Struktur des Lösungsmittels in der unmittelbaren Umgebung des Resonators wesentlich ist für die Verschiebung der Resonanzfrequenz, Beeinflussung der integrierten Intensität usw.

Die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der von uns untersuchten tetrasubstituierten Harnstoffe weisen ebenfalls hierauf hin. Sie zeigen wiederum keine einfache Korrelation mit der in der KIRKWOOD-MAGAT-BAUER'schen Theorie wesentlichen Variablen  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  [oder  $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ ], wohl aber eine starke relative Korrelation unter sich für jedes Lösungsmittel.

<sup>1)</sup> CL. BÉGUIN & T. GÄUMANN, *Helv.* **41**, 1971 (1958); CL. BÉGUIN, Dissertation ETH, nicht veröffentlicht.

<sup>2)</sup> Da bei der Drehung um die N-C(=O)-Achsen die Konstellationen mit grosser Tendenz zur Rehybridisierung z. B.  $\text{N}[(\text{sp}^3)^3(\text{sp}^2)^2] - \text{C}[(\text{sp}^2)^3\text{py}] = \text{O}(\text{sp}^2)^3\text{py} \rightleftharpoons \text{N}[(\text{sp}^2)^3\text{py}] = \text{C}[(\text{sp}^2)^3\text{py}] - \text{O}(\text{sp}^3)^4$  durchlaufen werden, scheint die Zulässigkeit dieses Modells fraglich.

<sup>3)</sup> Vgl. etwa L. J. BELLAMY, H. E. HALLAM & R. L. WILLIAMS, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1120 (1958); L. J. BELLAMY & R. L. WILLIAMS, *ibid.* **55**, 14 (59); L. J. BELLAMY & H. E. HALLAM, *ibid.* **55**, 220 (1959); H. W. THOMPSON & D. J. JEWELL, *Spectrochimica Acta* **13**, 254 (1958); L. B. ARCHIBALD & A. D. E. PULLIN, *ibid.* **12**, 34 (1958).

<sup>4)</sup> Vgl. etwa M. L. JOSIEN & N. FUSON, *J. chem. Physics* **22**, 1169, 1264 (1954), welche den Lösungsmiteleinfluss mittels der KIRKWOOD-MAGAT-BAUER'schen Theorie oder einfacher Modifikationen derselben zu erklären versuchten. Schon aus den Messungen dieser Autoren geht hervor, wie wenige Lösungsmittel die KMB-Theorie befolgen.

Im Zusammenhang mit Messungen dielektrischer Eigenschaften tetrasubstituierter Harnstoffe, die von GÄUMANN<sup>5)</sup> veröffentlicht wurden, bestimmten wir überdies die Infrarotspektren einiger Vertreter dieser Reihe in fester und flüssiger Phase und fanden ein stark individuelles Verhalten, insbesondere des Tetramethylharnstoffes.

## 2. Experimentelles

2.1. *Substanzen.* Herstellung und Reinigung des untersuchten Tetramethyl-, Tetraäthyl- und Dimethyldiäthyl-harnstoffes siehe bei <sup>1)</sup>. Die Lösungsmittel wurden wie folgt gereinigt:

1. n.-Heptan, Cyclohexan und p-Xylol durch Destillation über Natrium.
2. Dioxan nach HESS & FRAHM und Destillation über Natrium.
3. Benzol durch FRIEDEL-CRAFT-Reaktion mit Phtalsäureanhydrid und Destillation über Natrium.
4. Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid nach den Vorschriften von PESTEMER<sup>6)</sup>.
5. Acetonitril und Chlorbenzol *puriss.* durch Destillation über Phosphorpentoxyd.

### 2.2. Messung der Infrarotspektren.

2.21. Die Frequenz der  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsmaxima wurde auf einem PERKIN-ELMER Infrarotspektrophotometer mit NaCl-Optik bei Zimmertemperatur bestimmt. Meist wurden die Messungen mehrfach wiederholt und auf die atmosphärischen Wasserbanden bei 1618, 1637 und 1700  $\text{cm}^{-1}$  bezogen. Dieses Verfahren lieferte bei den meisten Lösungsmitteln Streuungen von ca. 1  $\text{cm}^{-1}$  (s. Tab. 1).

Tabelle 1. Lösungsmittelabhängigkeit von  $\nu(\text{CO})$  tetrasubstituierter Harnstoffe

Lösungsmittel	$\epsilon_{250}$	$\gamma$	TMH			DMDEH			TEH		
			$\nu(\text{CO})$ $\text{cm}^{-1}$	$2\sigma$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu'_{1/2}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{CO})$ $\text{cm}^{-1}$	$2\sigma$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu'_{1/2}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{CO})$ $\text{cm}^{-1}$	$2\sigma$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu'_{1/2}$ $\text{cm}^{-1}$
n.-Heptan . .	1,917	0,190	1668,0		14	1665,3		22	1661,1	—	—
Cyclohexan . .	2,015	0,200	1666,7		15	1662,7		18	1660,0	0,4	—
Dioxan . . . .	2,209	0,223	1650,9		25	1646,7		31	1644,4	0,9	
Tetrachlor- kohlenstoff . .	2,228	0,226	1651,7		28	1649,0	1,7	38	1645,4	0,8	
p-Xylol . . . .	2,262	0,228	1656,9		22	1651,5	0,8	32	1651,0	1,2	
Benzol . . . .	2,274	0,229	1651,8	0,2	26	1650,3	1,6	29	1645,6	1,0	
Chlorbenzol . .	5,621	0,377	1649,1	0,6	27	1644,8	0,3	30	1641,9	0,3	
Methylenchlorid	8,90	0,420	1639,7	1,2	31	1632,6	1,3	34	1632,3	0,6	
Acetonitril . .	36,7	0,479	1643,3	2,1	25	1639,4	1,3	39	1633,5	1,9	
TMH:	Tetramethylharnstoff				$\sigma$ :	Standard-Streuung					
DMDEH:	Dimethyldiäthylharnstoff				$\Delta\nu'_{1/2}$ :	Halbwertsbreite (unkorr.)					
TEH:	Tetraäthylharnstoff										

Konzentration der untersuchten Lösungen: 1% bis 0,5%; Schichtdicke 0,10 bis 0,20 mm; Spaltprogramm 927.

2.22. Für die Bestimmung der Infrarotspektren der reinen flüssigen und festen Phasen benutzten wir eine früher beschriebene Tieftemperaturzelle<sup>7)</sup> mit Schichtdicken von ca. 0,02 mm. Die Temperaturangaben schätzen wir auf  $\pm 3^\circ$  genau. Die feste Phase dieser Harnstoffe zeigte in vielen Fällen diffuse Streuung, welche wir mittels Drahtnetzen kompensierten. Aufnahmebedingungen für die Festkörperspektren: Spaltprogramm: 927; scanning speed:  $1/2$  h pro Spektrum; suppression: 2.

<sup>5)</sup> T. GÄUMANN, *Helv.* **41**, 1956 (1958).

<sup>6)</sup> M. PESTEMER, *Angew. Chem.* **63**, 118 (1951).

<sup>7)</sup> TH. BÜRER & HS. H. GÜNTARD, *Helv.* **40**, 2054 (1957).

### 3. Resultate

3.1. Die Ergebnisse der Frequenzmessung der  $\nu(\text{CO})$ -Gruppe von Tetramethyl-, Tetraäthyl- und Dimethyldiäthyl-harnstoff (bzw. mit TMH, TEH und DMDEH abgekürzt bezeichnet) in Abhängigkeit vom Lösungsmittel sind in Tab. 1 aufgeführt. In den Kolonnen 2 und 3 sind überdies die Dielektrizitätskonstanten<sup>8)</sup> der Lösungsmittel und die Funktionen  $y = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  angegeben. Neben den Transmissionsminima der  $\nu(\text{CO})$ -Banden sind z. T. die Standard-Streuungen  $\sigma = \sqrt{\sum(\nu_1 - \bar{\nu})^2/(n - 1)}$  der Frequenzmessung und die Halbwertsbreiten angegeben. Diese letzteren wurden wegen der häufig beobachteten Abweichung von der LORENTZ-Form nicht auf Spaltbreite Null korrigiert (die zur Messung der  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen benutzte spektrale Spaltbreite betrug ca.  $7 \text{ cm}^{-1}$ ). Trägt man die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen gegen die KMB-Variable  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  auf, so erhält man Fig. 2, während die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenz von TEH und DMDEH als Funktion von  $\nu(\text{CO})$  von TMH in demselben Lösungsmittel in Fig. 3 dargestellt ist.

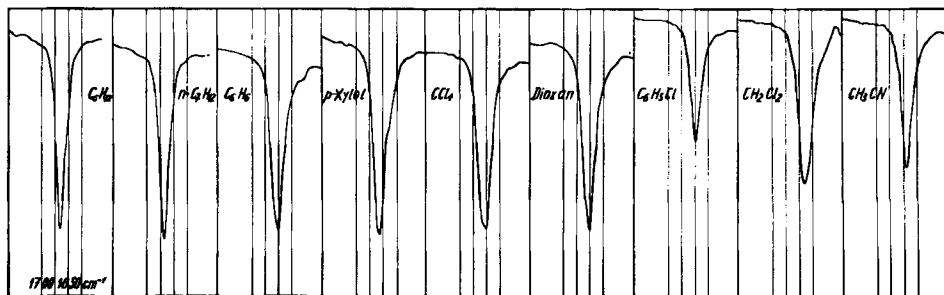


Fig. 1. Banden envelope von  $\nu(\text{CO})$  von Tetramethylharnstoff in verschiedenen Lösungsmitteln

3.2. Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden in den verschiedenen Lösungsmitteln sind in Fig. 1 dargestellt.

Fig. 4 gibt die Infrarotspektren von TMH und TEH in verschiedenen Aggregatzuständen wieder.

### 4. Diskussion

4.1. Die Konturen der  $\nu(\text{CO})$ -Banden erwiesen sich in vielen Fällen als unsymmetrisch (s. Fig. 1). Die (mittels  $T_{\text{HWB}} = \sqrt{T_{\text{baseline}} T(\nu_0)}$  bestimmte) Halbwertsbreite ist stark lösungsmittelabhängig. Als zugehörige Lösungsmittelordnung findet man bei den unpolaren Lösungsmitteln (Cyclohexan, n.-Heptan) < (Dioxan, Benzol, p-Xylol) < (Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid). Es scheinen sich hauptsächlich 3 Gruppen von unpolaren Lösungsmitteln bezüglich ihres Effektes auf die Halbwertsbreite abzuzeichnen:

1. Gruppe, kleine Halbwertsbreite: Lösungsmittelmolekeln mit kleinen Bindungsmomenten und niedriger elektrischer Polarisierbarkeit.

2. Gruppe, mittlere bis hohe Halbwertsbreite: kleine Bindungsmomente und hohe anisotrope Polarisierbarkeit.

3. Gruppe, hohe Halbwertsbreite: Molekeln mit hohen Bindungsmomenten, somit hohen permanenten Multipolfeldern.

<sup>8)</sup> Natl. Bur. Standards, Circular No. 514.

Die Bandenkonturen liefern wenig Hinweise auf die Anwesenheit mehrerer Konstellationen. Immerhin ist die Unsymmetrie der Bandenform vom Lösungsmittel abhängig. Bei einer Verdünnung auf eine Konzentration von 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> ändern sich die beobachteten Bandenkonturen nicht merklich. Die Unsymmetrie ist also kaum durch eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln bedingt.

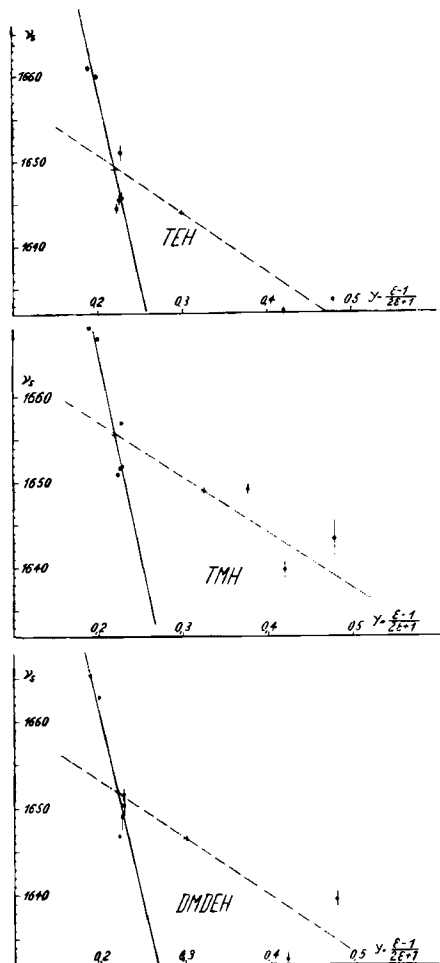


Fig. 2. Korrelation von  $\nu(\text{CO})$  von tetrasubstituierten Harnstoffen mit der Grösse  $y = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$

4.2. Aus der Darstellung Fig. 2 geht hervor, dass die KMB-Variable  $y = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  nicht der einzig relevante Parameter für die Lösungsmittel-Abhängigkeit der CO-stretching-Schwingung sein kann. Prüft man nämlich die beobachteten Frequenzen auf lineare Korrelation mit der Variablen  $y$ , so erhält man die in Tab. 2 aufgeführten Grössen und die in Fig. 2 eingezeichneten Regressionsgeraden.

Die Verteilung der Messpunkte legt zunächst nahe, einerseits die Beobachtungen an unpolaren Lösungsmitteln unter sich und andererseits alle Messungen (an polaren und unpolaren Lösungsmitteln) auf lineare Korrelation zu testen.

4.21. Die unpolaren Lösungsmittel ergeben die ausgezogenen Regressionsgeraden, alle Messungen zusammen die gestrichelten. Nach der KMB-Theorie müsste die Beziehung  $\nu_s = \nu_g (1 - \alpha y)$  gelten, ( $\nu_s, \nu_g$  Frequenz des Oszillators in Lösung bzw. in Gasphase,  $\alpha$  Konstante). Nach Tab. 2 zeigen die unpolaren Lösungsmittel allein relativ hohe Korrelation (Korrelationskoeffizient  $r > 0,9$ ).

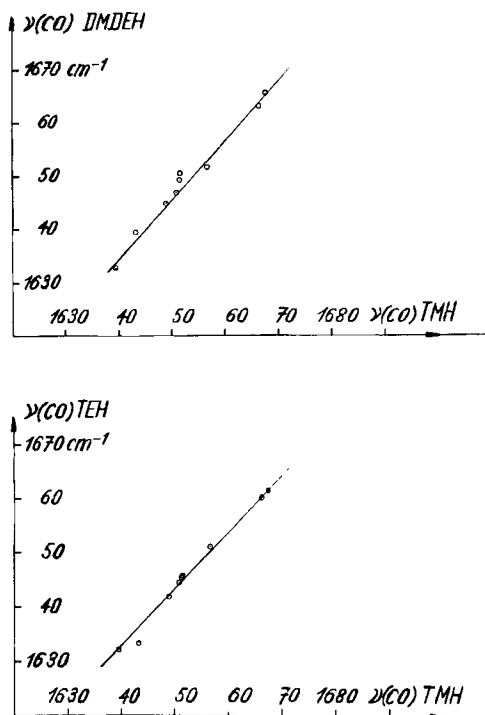


Fig. 3. Korrelation von  $\nu(\text{CO})$  von Dimethyldiäthylharnstoff bzw. Tetraäthylharnstoff mit  $\nu(\text{CO})$  von Dimethylharnstoff

Benützt man die Regressionsgerade  $\nu_s - \bar{\nu}_s = c(y - \bar{y})$  zur Berechnung der Frequenz  $\nu_g$  in Gasphase, so erhält man bei allen Verbindungen Werte, die als unwahrscheinlich hoch anzusprechen sind (s. Tab. 2).

Alle Messungen zusammengenommen liefern von den Messungen an unpolaren Lösungsmitteln allein signifikant verschiedene Regressionsgerade mit erheblich schwächerer Korrelation. Die mittels  $\nu_g = \bar{\nu}_s - c \cdot \bar{y}$  und  $-\alpha \nu_g = c$  daraus extrapolierten  $\nu_g$  zeigen plausible Werte<sup>9)</sup>.

Interessant sind ferner folgende Ergebnisse der statistischen Analyse der Regression<sup>10)</sup>:

1. Die lineare Regression ist in allen Fällen innerhalb eines «level of significance» von ca.  $10^{-3}$  signifikant; 2. die Konstanten der linearen Regression der Effekte

<sup>9)</sup> Ganz analog sind die Beobachtungen, die von M. L. JOSIEN & N. FUSON für  $\nu(\text{NH})$  von Pyrrol publiziert worden sind; auch dort ergeben die unpolaren Lösungsmittel hohe Korrelation, jedoch eine von der KMB-Geraden sehr abweichende Regressionsgerade.

<sup>10)</sup> S. z. B. K. A. BROWNLEE, Industrial Experimentation, p. 61, London 1949.

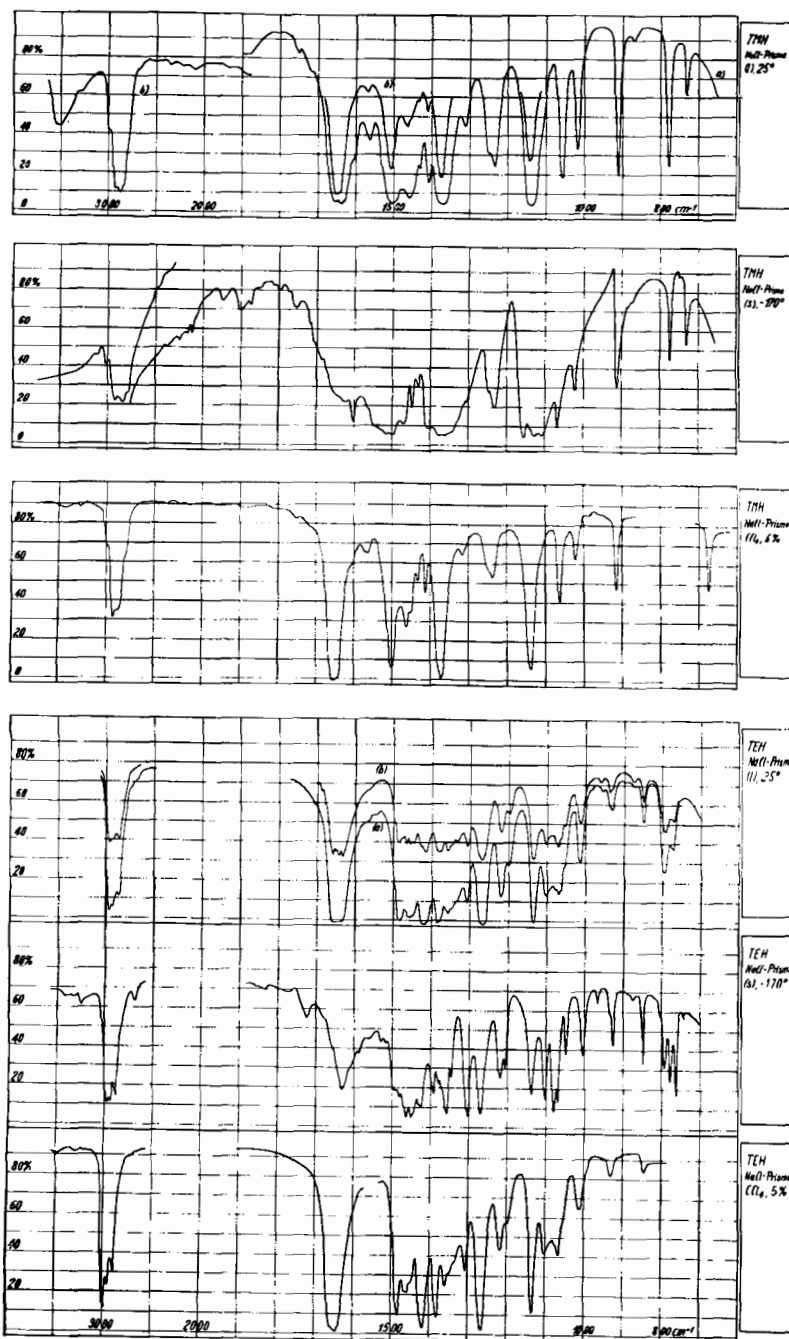


Fig. 4. Infrarotspektren tetrasubstituierter Harnstoffe in verschiedenen Aggregatzuständen

der unpolaren einerseits und der polaren und unpolaren Lösungsmittel andererseits sind signifikant verschieden; 3. die Varianzanalyse der totalen Varianz zeigt, dass die Varianz zufolge linearer Regression mit höherer Signifikanz als  $10^{-3}$  von der Reststreuung verschieden ist.

Tabelle 2. Zusammenstellung der Resultate der Regressionsanalyse  
 $\nu_s - \bar{\nu}_s = c(y - \bar{y})$  bzw.  $\nu_s = \nu_g(1 - \alpha y)$

	TMH	DMDEH	TEH
<b><math>\alpha</math>) nur unpolare Lösungsmittel</b>			
$\bar{y}$ . . . . .	0,2203	0,2222	0,2206
$\bar{\nu}_s$ , $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	1655,6	1651,6	1649,1
$-\alpha \nu_g$ , $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	-444,13	-429,5	-464,1
$\nu_g$ , $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	1753	1757	1751
$\alpha$ . . . . .	0,254	0,244	0,265
$r$ . . . . .	-0,944	-0,926	-0,958
$f$ . . . . .	7	11	12
Signifikanz von $r$ . . . . .	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$
Signifikanz der Varianzanalyse . . . . .	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$
<b><math>\beta</math>) polare und unpolare Lösungsmittel</b>			
$\bar{y}$ . . . . .	0,3252	0,3019	0,3000
$\bar{\nu}_s$ , $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	1649,9	1646,4	1643,8
$-\alpha \nu_g$ , $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	-64,34	-65,95	-69,41
$\nu_g$ , $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	1670	1666	1665
$\alpha$ . . . . .	0,0385	0,0396	0,0417
$r$ . . . . .	-0,826	-0,824	-0,854
$f$ . . . . .	16	26	20
Signifikanz von $r$ . . . . .	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$
Signifikanz der Varianzanalyse . . . . .	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$
$r$ :	Korrelationskoeffizient von $\nu_s$ bez. $y$		
$f$ :	Zahl der Freiheitsgrade der Regression		
Signifikanz:	«Level of significance» für den FISCHER-Test und den Korrelationskoeffizienten		

Man darf hieraus den Schluss ableiten, dass die Wirkung unpolarer Lösungsmittel auf die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenz nicht durch dielektrische, sondern durch andere (z. B. mikroskopische) Effekte dominiert wird. Der Effekt der unpolaren Lösungsmittel scheint bei den bisher untersuchten Resonatoren  $\nu(\text{XH})$  und  $\nu(\text{CO})$  derselbe zu sein. Im Grossen jedoch (polare und unpolare Lösungsmittel) besteht die von der KMB-Theorie geforderte Abhängigkeit angenähert.

4.22. Trägt man die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenz von DMDEH und TEH als Funktion der  $\nu(\text{CO})$ -Frequenz von TMH in dem selben Lösungsmittel auf, so erhält man sehr gute Korrelation<sup>11)</sup> (Fig. 3). Es scheinen also die mikroskopischen Effekte auf die drei CO-Resonatoren ähnlich zu sein. Die Lösungsmittelordnung ist (s. Tab. 1) dieselbe:

n.-Heptan < Cyclohexan < p-Xylol < Benzol < Tetrachlorkohlenstoff < Dioxan < Chlorbenzol < Acetonitril < Methylenchlorid.

<sup>11)</sup> Ähnliche Ergebnisse haben BELLAMY *et al.*, *loc. cit.*<sup>3)</sup>, THOMPSON *et al.*, *loc. cit.*<sup>3)</sup> und PULLIN, *loc. cit.*<sup>3)</sup>, für  $\nu(\text{XH})$ ,  $\nu(\text{CO})$  in Aldehyden, Ketonen und Amidon gefunden. Analysiert man die Messungen von PULLIN für Aceton auf dieselbe Weise wie oben, so erhält man z. B. für  $\text{Me}_2\text{CO}$  bzw.  $\text{MeCONEt}_2$  ähnliche Regressionskoeffizienten und Signifikanz wie in dieser Arbeit.

4.23  $\alpha$ ) Allgemein zeigen fast alle bekannten Messungen folgende Grössenordnung der Regressionskoeffizienten  $c = \partial \nu_s / \partial y$  der Lösungsmittelabhängigkeit der Resonatorfrequenz:

unpolare Lösungsmittel	$0,18 < y < 0,25$	$c \leq -250 \text{ cm}^{-1}$
polare und unpolare Lösungsmittel	$0,18 < y < 0,48$	$c \leq -50 \text{ cm}^{-1}$

$\beta$ ) Der Achsenabschnitt  $\nu_g$  bei den unpolaren Lösungsmitteln fällt zu hoch aus; anders ausgedrückt: der Vergleich der experimentell und durch lineare Extrapolation bestimmten  $\nu_g$  zeigt, dass die lineare Regression signifikant von der KMB-Geraden abweicht.

4.3. *Einfluss des Aggregatzustandes.* – 4.31. Bei der Phasenumwandlung (1)  $\rightarrow$  (s) ändert sich das Infrarotspektrum von TMH stark. Die meisten der an der Flüssigkeit beobachteten Absorptionsbanden treten auch beim Festkörper auf. Die stärksten Banden zeigen beim Übergang (1)  $\rightarrow$  (s) starke Verbreiterung und Modulation; am ausgeprägtesten ist dies bei der  $\nu(\text{CO})$ -Bande, welche im Kristall ihre Individualität fast völlig verliert. Man darf aus den beobachteten Spektren schliessen, dass in der flüssigen und festen Phase und in  $\text{CCl}_4$ -Lösung ein und dieselbe Konstellation auftritt. Im Kristallgitter des TMH treten starke intermolekulare Kräfte auf, die zu starker Kopplung der inneren Normalschwingungen Anlass geben und infolge mechanischer Anharmonizität die Bandenkonturen verbreitern und modulieren. Von den untersuchten Harnstoffen ohne H-Brücken scheint nur TMH derartige Kooperationserscheinungen zu zeigen.

4.32. Bei TEH in flüssiger Phase und in  $\text{CCl}_4$  scheinen dieselben Konstellationen vorzuliegen, deren Gleichgewicht beim Übergang zum Kristall verschoben wird. Neue Konstellationen beim Übergang (s)  $\rightarrow$  (1) können jedoch nicht erkannt werden. Das Kristallspektrum zeigt die für organische Kristalle üblichen Effekte, insbesondere verhält sich die  $\nu(\text{CO})$ -Bande wie die  $\nu(\text{CO})$ -Bande vieler gesättigter Ketone; jedenfalls hinsichtlich des Übergangs der Bandenveloppen zu einer angenähert dreieckigen Form bei tiefer Temperatur. Die Beeinflussung des Spektrums durch das Kristallgitter ist jedoch viel geringer als bei TMH.

#### SUMMARY

The influence of non-polar and polar solvents on the infrared absorption band of the carbonyl group in three tetrasubstituted ureas has been studied. It is shown that for non-polar solvents the correlation of frequency shifts with solvent dielectric constant differs significantly from that for polar solvents. From comparison with the KIRKWOOD-MAGAT-BAUER theory it is concluded that microscopic effects dominate the observed frequency shifts especially in the case of non-polar solvents, although that theory roughly agrees with observations. General rules seem to exist for the correlation of frequency shifts with dielectric constants. The influence of solvent on apparent half width is also discussed.

Organ.-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich