

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit charakteristischer IR-Absorptionen, 1. Mitt.:

Temperatureffekt bei Carbonsäuren und bei anderen wasserstoffbrückenbildenden Systemen

Von

H. Sterk

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. September 1967)

Die Temperaturabhängigkeit der Assoziation von Carbonsäuren und anderen wasserstoffbrückenbildenden Systemen wird durch IR-spektroskopische Methoden aufgezeigt.

The temperature dependence of the dimerisation of carboxylic acids and other hydrogen bonded systems has been studied by infrared spectroscopic methods.

Carbonsäuren liegen in der dimeren Form mit sehr starken Wasserstoffbrücken zwischen der Carbonyl- und Hydroxylgruppe zweier Moleküle vor. Selbst im Gaszustand und in stark verdünnten Lösungen ist diese Dimerisierung noch teilweise erhalten; im festen Zustand und bei Lösungen mit hoher Konzentration stellt sie die ausschließliche Erscheinungsform dar. Die Dämpfe einiger kurzkettiger Carbonsäuren haben bereits *Bonner* und *Hofstädter*^{1, 2} sowie *Fuson* und *Mitarbeiter*^{3, 4} bei verschiedenen Temperaturen untersucht und das bei erhöhter Temperatur

¹ *L. G. Bonner* und *R. Hofstädter*, *J. Chem. Physics* **6**, 531 (1938).

² *R. Hofstädter* und *R. C. Herman*, ebda., **6**, 534 (1938).

³ *N. Fuson*, *M. L. Josien*, *E. A. Jones* und *J. R. Lawson*, ebda. **20**, 1627 (1952).

⁴ *M. L. Josien* und *N. Fuson*, *C. r. hebdomad. Sé. acad. sci. (Paris)* **235**, 1025 (1952).

verstärkte Auftreten der für freies OH charakteristischen Bande im IR beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit soll die Temperaturabhängigkeit der Assoziation sowohl in Lösung als auch im Festkörper bzw. in der Schmelze aufgezeigt werden.

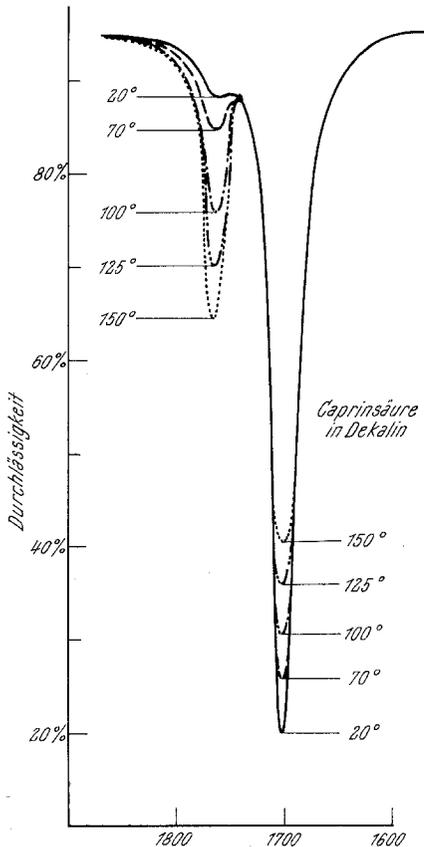


Abb. 1. Caprinsäure in Dekalin.
($c = 0,12 \text{ Mol/l}$; $d = 0,11 \text{ mm}$)

der einzelnen Carbonsäuren hin (Kurve a = Verhältnis von freier zu assoziierter Carbonsäure bei 100° , die Punkte V , I und P entlang der Ordinatenparallele über $c = 5$ demonstrieren die Abhängigkeit der Assoziation von der Verzweigung der Kette) und stellen damit ein direktes Maß für die Zunahme der Hydrophobität der Carbonsäuren dar.

Das IR-Spektrum der Carbonsäuren zeigt in Dekalin bei normaler Temperatur eine als schwacher Peak angedeutete Bande bei 1760 K , entsprechend der Streckschwingung der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe im monomeren COOH , deren Intensität mit steigender Temperatur stark zunimmt (Abb. 1 und Abb. 2). Dieser Effekt kann durch das Aufbrechen der H-Brücken bei Temperaturerhöhung erklärt werden.

Die Abb. 2 zeigt die proz. Zunahme (Standardabweichung $1,5\%$) an monomere Carbonsäure bei steigender Temp. Die Kurvenschar laut Abb. 1 weist einen isobestischen Punkt auf, wodurch es möglich ist, die Konzentration der Carbonsäuren sowohl nach Ramsay⁵, wie auch mit Hilfe des isobestischen Punktes (s. z. B. Jaffé⁶) in Lösung anzugeben und die Enthalpie des Gleichgewichtes zu berechnen. Die graphische Auswertung ergibt für $\Delta H = 2,6 \text{ kcal/Mol}$ (Abb. 3).

Die Abb. 4 weist auf die Unterschiede in der Assoziation

⁵ D. A. Ramsay, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 72 (1952).

⁶ H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applicat. of UV-Spectr., S. 558, J. Wiley 1962.

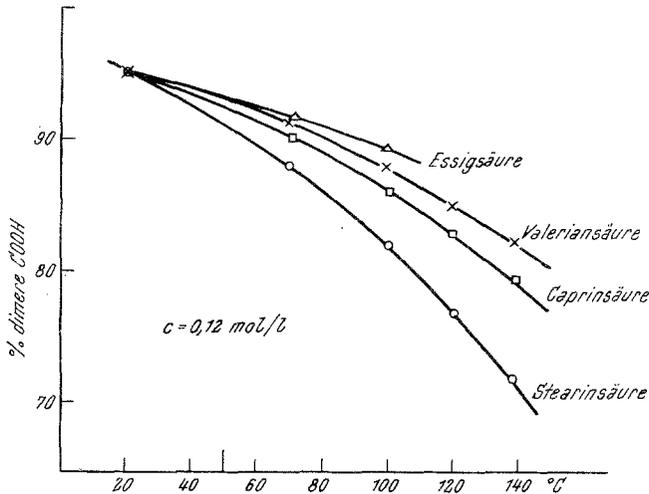


Abb. 2. Abhängigkeit der Konzentration an dimerer Carbonsäure von der Temperatur bei Essigsäure, Valeriansäure, Caprinsäure und Stearinsäure. ($c = 0,12 \text{ Mol/l}$)

An der Auftragung des prozentuellen Anteiles monomerer Carbonsäure gegen die C-Zahl läßt sich die Abnahme der Dimerisation direkt ablesen. Die Punkte *V*, *I* und *P* zeigen den Einfluß der Kettenverzweigung auf die Wasserstoffbrücken, wobei Valeriansäure (*V*), Isovaleriansäure (*I*) und Pivalinsäure (*P*) vermessen worden sind. Das Verhalten der Benzoesäure wird durch Punkt *x* dargestellt.

Die Berechnung der integralen Intensität erfolgt nach Ramsay⁵ und Jones⁷. Durch Temperaturunterschiede entstandene Intensitätsänderungen sind bei den angegebenen Intensitätswerten nicht berücksichtigt worden.

Mehrere Autoren^{8, 9, 10} haben

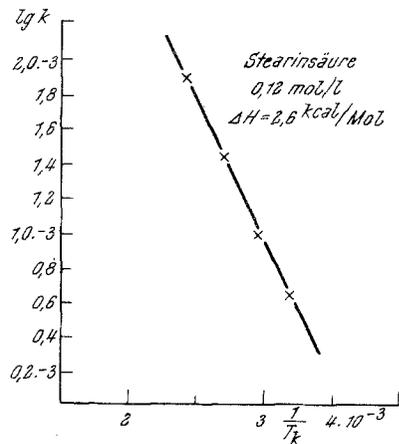


Abb. 3. Berechnung der Enthalpie des Überganges dimerer in monomere Carbonsäure. (Stearinsäure in Dekalin, $c = 0,12 \text{ Mol/l}$)

⁷ R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir und K. Dobriner, J. Amer. chem. Soc. **74**, 80 (1952).

⁸ V. N. Smirnov, Optika i Spekr. **7**, 472 (1959); Chem. Abstr. **54**, 10 515a.

⁹ M. P. Lisica und J. P. Čijaščenko, Optika i Spekr. **9**, 188, 438 (1960).

¹⁰ M. P. Lisica, V. N. Malinko und I. N. Chalimonova, Optika i Spekr. **7**, 638 (1959).

sich mit der Intensitätsänderung bei verschiedenen Temperaturen befaßt, darüber jedoch keine quantitativen Aussagen gemacht. Untersuchungen an Ketonen sowie an Verbindungen mit intramolekular assoziierten Wasserstoffbrücken haben gezeigt, daß bei Erhöhung der Temperatur auf 100—120° die integrale Intensitätsabnahme maximal 1 bis 2% beträgt. Bei weiteren Temperatursteigerungen vergrößert sich dieser Effekt.

Die Ursache des Intensitätsrückganges dürfte auf den Populationsrückgang des Grundniveaus sowie auf die Zerstörung quasikristalliner

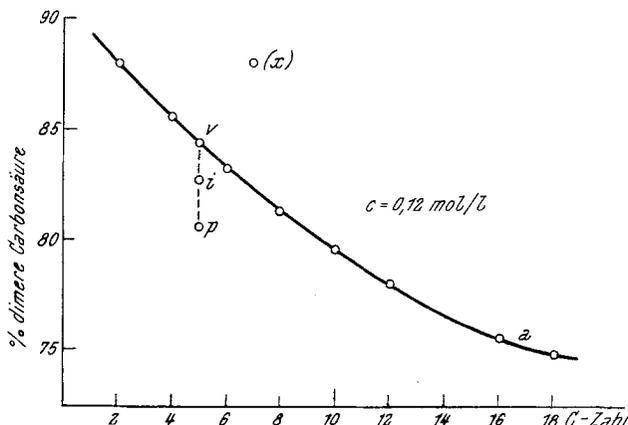


Abb. 4. Abhängigkeit der Dimerisation der Carbonsäure von der C-Zahl und der Verzweigung bei 100°. ($c = 0,12 \text{ Mol/l}$)

Bereiche^{8, 9} und die Anharmonizität^{8, 9} zurückzuführen sein. Die Frequenzänderungen bei Temperaturerhöhungen sind — soweit sie nicht auf Änderungen des Molekülbaues zurückgehen — geringfügig, u. zw. beträgt die Verschiebung bei 120° an langkettigen Carbonsäuren + 2 K, bei den niedrigen Homologen + 4 K.

Gleich den Carbonsäuren kann auch bei den Säureamiden durch Erhitzen in Dekalin die monomere Form gebildet werden. Die freie C=O-Streckschwingung erscheint, wie eigene Untersuchungen zeigen, z. B. beim Acetanilid (C=O bei 1680 K) bei 1696 K (10% monomer, 90% dimer bei 120°).

Die Untersuchungen der Assoziation bei Aufnahme der Säuren als Film oder Schmelze führt zu ähnlichen Ergebnissen wie die Vermessung in Dekalin. Durch den Phasenübergang kommt es jedoch zu stärkerer Verschiebung der Bandenlage, so daß kein isoabsorptiver Punkt gefunden werden kann. Bemerkenswert ist hier noch die deutliche Abnahme der $\Delta \nu_{1/2}$ bei Nujolverreibung nach Erreichen der Schmelztemperatur.

Der Versuch, bei anderen wasserstoffbrückenbildenden Systemen eine Temperaturabhängigkeit festzustellen, hat nur teilweise zum Erfolg geführt. Verbindungen, die intramolekulare Wasserstoffbrücken in Form stabiler

6-Ringe ausbilden können (α -Pyridoin, Salicylaldehyd und o-Hydroxyazobenzol), erfahren bei steigenden Temperaturen keine Veränderung. Auch der Einsatz von UV-Strahlen führt hier, wie später gezeigt werden soll, zu keinem Effekt.

Substanzen mit intermolekularen Brücken, die zu „Polymeren“ führen, weisen meist sehr hohe Schmelzpunkte auf und sind in unpolaren Solventien schwer löslich, so daß nur wenige zur Vermessung geeignet

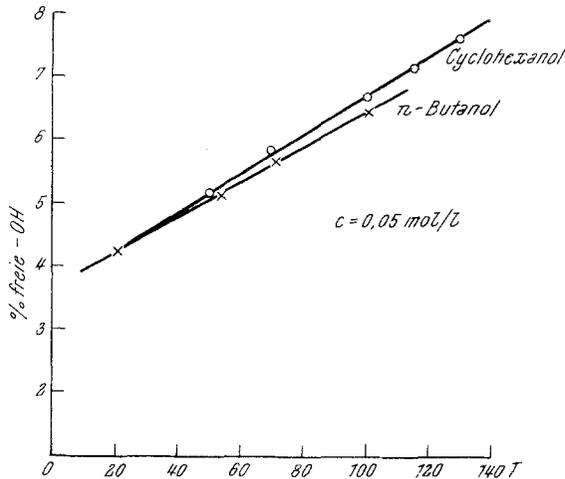


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Assoziation von Alkoholen.
($c = 0,05 \text{ Mol/l}$)

sind. Es ist jedoch gelungen, an einigen Verbindungen den Übergang in die monomere Form zu erreichen. So zeigt z. B. das α -Pyridon in der Schmelze neue Banden bei 3240 K und 1680 K. Beide können eindeutig der monomeren Form zugeordnet werden. Die durch Assoziation im Kristall hervorgerufenen Banden bei 1580 K und 1530 K verschwinden. Eine Schmelze des γ -Pyridons zeigt Banden bei 3400 K, 3260 K, 3280 K und bei 1560 K. Alle entspringen der monomeren Form. Dieser Befund steht in Einklang mit der Aussage *Bellamys*¹¹ über die Lage der C=O-Streckschwingung in γ -Pyridonen (1530 K assoz. — 1570 K bis 1560 K nicht assoz.). Auch beim 2,6-Dimethylpyridon-(4) und 2-Acetylpyridon-(4) ist das Auftreten der freien Form in der Schmelze zu beobachten.

Am Diacetonalkohol ist ebenfalls ein Effekt beobachtbar. Diese Substanz liegt in einer assoziierten Form vor, ohne jedoch so tief liegende Carbonylfrequenzen aufzuweisen wie die intramolekular assoziierten β -Ketoketone. Durch Erhitzen verschiebt sich die OH-Frequenz nach

¹¹ L. J. Bellamy und P. E. Rogasch, Spectrochim. Acta 16, 30 (1960).

kürzeren Wellenlängen, was darauf hindeutet, daß der C=O . . . H—O-Abstand vergrößert wird.

Auf dieselbe Weise ist auch die Temperaturabhängigkeit der Assoziation von Alkoholen verfolgbar. Die Vermessung von *n*-Butanol und Cyclohexanol in Dekalin und das Aufbrechen der H-Brücken werden in Abb. 5 veranschaulicht.

Die Substanzen sind in einer selbstgebauten Temperaturzelle mit der Möglichkeit zur direkten Einbringung der Küvetten vermessen worden. Als Lösungsmittel haben Dekalin, Tetralin und Diäthylenglykol gedient. Für die Filme bzw. Schmelzen wurde eine der Perkin-Elmer Temperaturzelle ähnliche, für alle Messungen ein Perkin-Elmer 421-Spektralphotometer verwendet.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. *Erich Ziegler* für zahlreiche Anregungen und für die weitreichende Förderung dieser Arbeit.

Errata

In der Abhandlung von *H. Bayzer* (Mh. Chem. **98**, 1828 [1967]) lese man in der 12. Zeile statt Dowex 50 XWS: Dowex 50W X8.

In der 6. Mitt. über die thermische Zersetzung von Bariumazid-Einkristallen (von *K. Torkar* und *H. T. Spath*, Mh. Chem. **98** [1967]) lese man den zweiten Satz des letzten Absatzes auf S. 2390 wie folgt: . . . In einem Koordinatensystem, das wir so gewählt haben, daß die Koordinatenachsen mit den Leitfähigkeitshauptachsen zusammenfallen, kann der Leitfähigkeitstensor \mathfrak{S} noch antisymmetrische Komponenten enthalten.

Dementsprechend muß der erste Satz auf S. 2391 lauten:

„Da, wie oben gesagt, der Leitfähigkeitstensor antisymmetrische Komponenten haben kann, d.h. . . .“

In der Abhandlung von *H. Falk* und *G. Haller*, Mh. Chem. **98**, 2290 (1967), lese man in Formel (4), S. 2293, im Nenner: r^3 (statt r^2).