

ÜBER HD-ISOTOPENEFFEKTE BEI WASSERSTOFFBRÜCKEN ZWISCHEN
ALKOHOLEN UND TERTIÄREN AMINEN

Alfred Kolbe

Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-
Universität, Halle (Saale)

(Received in Germany 14 January 1969; received in UK for publication 12 February 1969)

In einer früheren Arbeit (1) wurde die Assoziatbildung zwischen tertiären Aminen und Alkoholen (ROH) untersucht. Jetzt wurden an der Hydroxylgruppe deuterierte Alkohole (ROD) in die Messung einbezogen. Nachfolgend sind als Ergebnisse dieser Messungen die Quotienten der Gleichgewichtskonstanten $K_H : K_D$ bei $25^\circ \pm 0,5^\circ$ C angegeben.

Dabei ist

$$K_H = \frac{[\text{Assoziat (N}\cdot\text{H-O)}]}{[\text{ROH}] [\text{Amin}]} \quad \text{und} \quad K_D = \frac{[\text{Assoziat (N}\cdot\text{D-O)}]}{[\text{ROD}] [\text{Amin}]} \quad (\text{I})$$

Die Resultate wurden auf ultraspektroskopischem Weg gewonnen (LiF-Prisma, UR 10 Zeiss Jena). Die Extinktionen wurden ausschließlich nach dem Grundlinienverfahren (2) bestimmt, dessen Zuverlässigkeit an der OH-Bande einer reinen ROH-Lösung überprüft worden war. Die Spaltbreite entsprach im Gebiet der OD-Bande ca. 3 cm^{-1} , im Bereich der OH-Bande ca. 5 cm^{-1} . Die Registriergeschwindigkeit betrug $4 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$, der Registriermaßstab $50 \text{ mm}/100 \text{ cm}^{-1}$. Als Lösungsmittel fand ausschließlich Toluol Verwendung, dessen Einfluß herauskompensiert wurde.

Die Spektren der sowohl an ROH als auch an ROD ca. 0,1 molaren Lösungen wurden im Bereich von 2400 bis 2800 cm^{-1} und 3450 bis 3700 cm^{-1} in einer 1 mm NaCl-Küvette registriert. (Merkliche Eigenassoziation der Alkohole liegt hier nicht vor.) Danach wird dem Küvetteninhalt eine kleine Menge Amin aus einer Mikropipette zugegeben.

Die Aminmenge (5-50 μl je nach Art des Amins) wird so dosiert, daß die Extinktion der freien OH- bzw. OD-Bande nach dem Vermischen etwa auf die Hälfte des Ausgangswertes sinkt. Durch Bewegen einer Luftblase in der Küvette wird der Küvetteninhalt gemischt. Dieses Einfüllverfahren soll einen Deuteroneaustausch mit der Umgebung vor und nach der Zugabe von Amin verhindern. Die Verdünnung der Toluollösung wurde berücksichtigt, wenn dem Küvetteninhalt eine größere Menge als 40 μl Amin zugesetzt wurde.

Der Quotient $K_H : K_D$ folgt aus der Division der beiden Teilgleichungen (I), aus denen sich die Aminkonzentration heraushebt. Die Konzentration an freiem Alkohol ist proportional der Extinktion E_{II} der freien OH- bzw. OD-Bande nach der Zugabe von Amin, und die Konzentration an Assoziat ist proportional der Differenz der Extinktionen der freien OH- bzw. OD-Bande vor (E_I) und nach der Zugabe von Amin ($E_I - E_{II}$). Somit ergibt sich ohne Kenntnis einer Konzentration Gleichung II.

$$\frac{K_H}{K_D} = \frac{\frac{E_{OHI} - E_{OHII}}{E_{OHII}}}{\frac{E_{ODI} - E_{ODII}}{E_{ODII}}} \quad (II)$$

Dabei ist nach den Ergebnissen von (1) die Bildung von ausschließlich 1,1 Assoziaten vorausgesetzt. Die obere Fehlergrenze der mitgeteilten Werte, die jeweils Mittelwerte aus 10 bis 20 Messungen darstellen, liegt bei $\pm 20\%$.

Die Tabelle 1 enthält alle bisher gemessenen Ergebnisse für $K_H : K_D$. Eine Diskussion dieser Resultate wird erfolgen, wenn die $K_H : K_D$ -Werte auch für tiefe Temperaturen (-25°C) vorliegen.

Amin	Alkohol	Isopropanol	n-Butanol	Methanol	Benzylalkohol	Phenol
Pyridin		0,48	0,46	0,30	0,30	0,44
Triäthylamin		0,45	0,42	0,60	0,69	0,95
2,4,6-Trimethylpyridin		0,63	0,52	0,53	0,63	1,01
2-Methylpyridin		0,74	0,59	0,64	0,65	1,50
4-Methylpyridin		0,76	0,62	0,57	0,66	1,40
2,4-Dimethylpyridin		1,07	0,77	0,74	0,72	1,02
2,6-Dimethylpyridin		0,77	0,64	0,82	0,78	1,18
Chinolin		0,90	0,77	0,67	0,74	1,00
Dicyclohexyläthylamin		0,08	0,08	0,12	0,10	0,60

Tabelle 1. $K_H : K_D$ (25°C) für Alkohol-Amin-Assoziate in Toluollösung

LITERATUR

- (1) A. Kolbe, H. Pracejus: Ber.Bunsengesellsch.phys.Chem. 70,
883 (1966)
- (2) W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie.
Steinkopff, Darmstadt 1962