

Über H-D-Isotopeneffekte an kristallin-flüssigen Alkoxybenzoësäuren

A. KOLBE und D. DEMUS

Institut für Physikalische Chemie mit Metall- und Werkstofflaboratorium der Universität Halle

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1237 [1968]; eingegangen am 19. Februar 1968)

Carbonsäuren bilden bekanntlich Wasserstoffbrücken und liegen im geschmolzenen Zustand im wesentlichen als Doppelmoleküle vor. JONES¹ synthetisierte die homologe Reihe der p-n-Alkoxybenzoësäuren, die vom 3. Glied an kristallin-flüssige Eigenschaften zeigt. Diese kristallin-flüssigen Eigenschaften sind an die Existenz der Doppelmoleküle geknüpft. Verhindert man nämlich die Dimerisierung, etwa durch Veresterung, so verschwinden auch die kristallin-flüssigen Eigenschaften¹. Ersetzt man die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Deuterium, so können sich „Deuteriumbrücken“ ausbilden. Es sollte überprüft werden, ob sich die Deuterierung bei kristallin-flüssigen Carbonsäuren in einer Beeinflussung der Umwandlungstemperaturen äußert.

Wir haben die Säuren nach JONES¹ dargestellt. Der Austausch der Hydroxylwasserstoffatome gegen Deuterium vollzog sich beim Auflösen der Säuren in einem Gemisch von Benzol und 98% isotopenreinem CH₃OD. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und dieser Vorgang zweimal wiederholt. Zur Kontrolle des Deuterierungsgrades wurde nach der Entfernung der Lösungsmittel eine eingewogene kleine Menge der Säure in einem Gemisch aus Benzol und CH₃OH gelöst. Dabei tauschte das Deuterium zurück. Die OD-Bande dieser Lösung wurde IR-spektroskopisch registriert. Die Intensität der Bande ist bei der Auflösung gleicher Mengen 2- bzw. 3-mal deuterierter Säure konstant. Das läßt auf eine annähernd quantitative Deuterierung der Säure schließen. Zur Kontrolle wurde die Butyloxybenzoësäure in CH₃OH rückprotoniert und zeigte wieder die Umwandlungspunkte der Ausgangsverbindung. Die Alkoxybenzoësäuren bilden vom 3. Glied ab nematische und vom 7. Glied ab auch smektische C-Modifikationen².

Die Tab. 1 zeigt die im Polarisationsmikroskop beobachteten Umwandlungstemperaturen der deuterierten und nicht deuterierten Alkoxybenzoësäuren sowie deren Differenzen. Durch die Deuterierung wurden sämtliche Umwandlungstemperaturen erniedrigt. Ein Gang der Differenzen innerhalb der homologen Reihe ist nicht erkennbar. Die Schwankungen werden vermutlich zum Teil durch die etwas ungleichmäßige Reinheit der Substanzen hervorgerufen. Man sieht jedoch, daß die Differenzen bei den Schmelztemperaturen stets die kleinsten Werte besitzen und bei den Klärpunkten und den Temperaturen der Umwandlung smektisch C-nematisch größer sind.

An der Butyloxybenzoësäure nahmen wir UR-spektroskopische Untersuchungen (NaCl-Prisma des UR 10 von Carl Zeiss, Jena) vor. Zur Bestimmung des Mono-

¹ M. G. BENNETT u. B. JONES, J. Chem. Soc. London **1939**, 420.

² H. SACKMANN u. D. DEMUS, Z. physik. Chem. Leipzig **222**, 143 [1963].

Zahl der C-Atome der n-Alkyl- kette	Schmelzpunkt			Umwandlung smektisch C- nematisch			Klärpunkt		
	a)	b)	c)	a)	b)	c)	a)	b)	c)
4	147,5	147,1	0,4	—	—	—	161,0	159,0	2,0
5	124,4	123,4	1,0	—	—	—	151,4	148,4	3,0
6	105,4	105,0	0,4	—	—	—	153,2	151,8	1,4
7	93,7	91,6	2,1	100,4	96,6	3,8	149,2	146,2	3,0
8	100,8	99,5	1,3	107,8	105,0	2,8	147,4	144,5	2,9
9	92,2	91,4	0,8	117,6	115,8	1,8	143,4	141,8	1,6
10	96,5	95,8	0,7	124,5	122,2	2,3	143,0	140,5	2,5
12	86,8	86,0	0,8	131,1	128,2	2,9	138,5	136,1	2,4

Tab. 1. Umwandlungstemperaturen a) der nicht deuterierten, b) der deuterierten Alkoxybenzoësäuren und c) deren Differenzen.

meranteils wurden die Unterschiede in der Carbonylbandenfrequenz der monomeren ($\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$) und dimeren ($\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$) Säuremolekülen ausgenutzt. Unter der Voraussetzung, daß die Extinktionskoeffizienten der Carbonylbanden bei Deuterierung nicht ungleichmäßig beeinflußt werden, zeigt die deuterierte Säure bei einer Temperatur von etwa 3 °C oberhalb des Klärpunktes einen um ungefähr 10 bis 20% höheren Monomerenanteil als die undeuterierte Substanz. Bei etwa 225 °C besitzt jedoch die undeuterierte Säure einen höheren Monomerenanteil. Am Klärpunkt ist weder für die deuterierte noch für die undeuterierte Substanz eine sprunghafte Änderung des Monomerenanteils erkennbar.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der beiden Carbonylbanden kann man für die undeuterierte Säure einen Wert der Assoziationsenthalpie von $\Delta H \sim 9 \text{ kcal/Mol}$ abschätzen, während ΔH für die deuterierte Substanz nur etwa die Hälfte davon beträgt. Eine genauere Angabe ist nicht sinnvoll, weil die ΔH -Werte mit beträchtlichen Unsicherheiten behaftet sind. Die Dimerenbande verliert nämlich mit steigender Temperatur bedeutend mehr an Intensität als der Zuwachs der Monomerenbande ausmacht; somit nimmt die Summe der Intensitäten der beiden Carbonylbanden stark ab. Die beiden Banden besitzen demnach wahrscheinlich unterschiedliche Temperaturkoeffizienten der Extinktion.

Aus den mitgeteilten Daten folgen für beide Verbindungen unterschiedliche Assoziationsentropien. Bei der Dimerisierung der deuterierten Verbindung tritt das merklich kleinere Entropieglied auf und das durch D-Brücken gebildete Mittelstück der dimeren Moleküle besitzt in diesem Falle eine geringere Starrheit als das der nichtdeuterierten Verbindung³.

Die Änderung der Umwandlungstemperaturen der Alkoxybenzoësäuren durch Deuterierung dürfte also zum Teil durch eine Beeinflussung der Eigenschaften der dimeren Moleküle, zum Teil durch Vermehrung des Monomerenanteils bewirkt werden.

³ G. C. PIMENTEL u. A. L. McCLELLAN, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman Comp., San Francisco 1960.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.