

## Über H-D-Isotopeneffekte an kristallin-flüssigen Alkoxybenzoesäuren

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. JONES<sup>1</sup> synthetisierte die homologe Reihe der p-n-Alkoxybenzoesäuren, 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 Eigenschaften<sup>1</sup>. 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 JONES<sup>1</sup> dargestellt. Der Austausch der Hydroxylwasserstoffatome gegen Deuterium vollzog sich beim Auflösen der Säuren in einem Gemisch von Benzol und 98% isotonenreinem CH<sub>3</sub>OD. 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 CH<sub>3</sub>OH 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 Butyloxybenzoesäure in CH<sub>3</sub>OH rückprotoniert und zeigte wieder die Umwandlungspunkte der Ausgangsverbindung. Die Alkoxybenzoesäuren bilden vom 3. Glied ab nematische und vom 7. Glied ab auch smektische C-Modifikationen<sup>2</sup>.

Die Tab. 1 zeigt die im Polarisationsmikroskop beobachteten Umwandlungstemperaturen der deuterierten und nicht deuterierten Alkoxybenzoesäuren 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 Butyloxybenzoesäure nahmen wir UR-spektroskopische Untersuchungen (NaCl-Prisma des UR 10 von Carl Zeiss, Jena) vor. Zur Bestimmung des Mono-

Zahl der C-Atome der n-Alkylkette	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 Alkoxybenzoesäuren und c) deren Differenzen.

merenanteils wurden die Unterschiede in der Carbonylbandenfrequenz der monomeren ( $\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$ ) und dimeren ( $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) Säuremolekeln 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  $\Delta H$  für die deuterierte Substanz nur etwa die Hälfte davon beträgt. Eine genauere Angabe ist nicht sinnvoll, weil die  $\Delta H$ -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 Verbindung<sup>3</sup>.

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

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

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

<sup>3</sup> G. C. PIMENTEL u. A. L. MCCLELLAN, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman Comp., San Francisco 1960.

