

DIE BESCHREIBUNG DER POLARITÄT VON ALKOHOLEN ALS FUNKTION IHRES MOLAREN GEHALTS AN OH-GRUPPEN

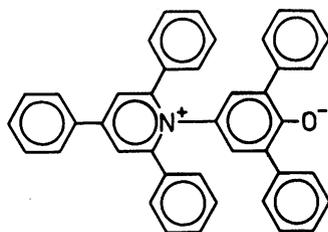
Heinz Langhals

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br. (R.F.A.).
Eingegangen am 28 August, 1981.

ABRIß. — Die für das Polaritäts-Verhalten binärer Lösungsmittelgemische beschriebene Zwei-Parameter-Gleichung läßt sich auch auf reine Flüssigkeiten anwenden. Am Beispiel homologer *n*-Alkohole wird gezeigt, daß sowohl die Polaritäten der Reinsubstanzen als auch die von binären Gemischen der gleichen Gesetzmäßigkeit folgen, bei der die molare Konzentration der polaren OH-Funktion die wesentliche Kenngröße ist. Anwendungsmöglichkeiten der gefundenen Gesetzmäßigkeiten werden u. a. für intramolekulare Effekte diskutiert.

RÉSUMÉ. — L'équation à deux paramètres qui décrit le comportement des mélanges de solvants binaires peut également s'appliquer aux liquides purs. Dans le cas des *n*-alcanols, on montre que la polarité des mélanges binaires et des alcanols purs est représentée par la même formule dans laquelle la concentration molaire en groupements OH est le terme essentiel. Des applications aux effets intramoléculaires sont discutées.

ABSTRACT. — The two-parameter equation which is described for the polar behaviour of binary solvent mixtures can also be applied to pure liquids. In the case of *n*-alcanols it is shown that the polarity of binary mixtures and pure alcanols is described by the same formula in which the molar concentration of OH-groups is the essential term. Applications e. g. to intramolecular effects are discussed.



1

In vorangegangenen Arbeiten¹⁻⁵ konnte unter Verwendung von Farbstoff 1 gezeigt werden, daß die empirische Polarität eines binären Gemisches nach der von Dimroth und Reichardt entwickelten $E_T(30)$ -Skala⁶⁻⁷ quantitativ von der Zwei-Parameter-Gleichung (1) beschrieben wird:

$$E_T(30) = E_D \cdot \ln \left(\frac{c_p}{c^*} + 1 \right) + E_T^0(30), \quad (1)$$

in der $E_T(30)$ die Polarität⁴ der Mischung und c_p die molare Konzentration der stärker polaren Komponente bedeuten. $E_T^0(30)$ ist der $E_T(30)$ -Wert der weniger polaren Komponente. E_D (Energiedurchgriff) und c^* (Erscheinungskonzentration) sind die Parameter der Gleichung.

Die polaren Eigenschaften von einfach substituierten Kohlenwasserstoffen werden in vielen Fällen durch die funktionellen Gruppen geprägt, daher sollten die Polaritäten dieser Substanzen im wesentlichen von den molaren Konzentrationen dieser Gruppen, berechnet aus Dichte und Molekulargewicht, bestimmt werden. Bei Alkoholen z. B. ist dies die OH-Funktion. Bekannt ist, daß die Polarität von *n*-Alkoholen mit steigender Kettenlänge abnimmt^{6,7}. Aus Literaturdaten⁶ ist ebenfalls zu ersehen, daß die Abnahme der

Polarität bei langkettigen Alkoholen geringer ist als bei ihren kürzerkettigen Homologen. Dieser Zusammenhang soll nun näher untersucht werden.

Ergebnisse

In Abbildung 1 ist die Polarität nach der $E_T(30)$ -Skala⁶ für verschiedene binäre Gemische von *n*-Alkoholen mit 1,4-Dioxan gegen die molare Konzentration an Alkohol-Komponente aufgetragen worden (vgl. auch Lit.³).

Bemerkenswert ist, daß die Meßwerte für alle untersuchten Alkohole einer gemeinsamen Kurve folgen. Da die Polarität von 1,4-Dioxan im Vergleich zu den Alkoholen gering ist, sollte der gemeinsame Kurvenzug von Abbildung 1 zumindest im Bereich hoher Polaritätswerte die Eigenschaften der Alkohol-Funktion weitgehend allein widerspiegeln und beschreibt damit das Konzentrations-Polaritäts-Verhalten dieser Gruppe. Bei einer zu Abbildung 1 analogen Auftragung von binären Gemischen zwischen Alkoholen und Aceton wird ebenfalls ein gemeinsamer Kurvenverlauf für alle untersuchten Alkohole beobachtet, nur ist dort der Polaritätsbereich kleiner als bei Mischungen mit dem ausgesprochen wenig polaren 1,4-Dioxan. Die Kurve in Abbildung 1 beschreibt also ein Polaritäts-Phänomen und stellt nicht eine Besonderheit des Lösungsmittels 1,4-Dioxan dar.

Es ist weiterhin bemerkenswert, daß in Abbildung 1 auch die Polaritätswerte für die reinen Alkohole Punkte der gemeinsamen Kurve sind und insofern keine Sonderstellung mehr einnehmen. Dieses Polaritätsverhalten der reinen *n*-Alkohole ist in Abbildung 2 dargestellt, in der die $E_T(30)$ -Werte gegen $\ln c_p$ verschiedener *n*-Alkohole, berechnet aus Dichte und Molekulargewicht, aufgetragen sind.

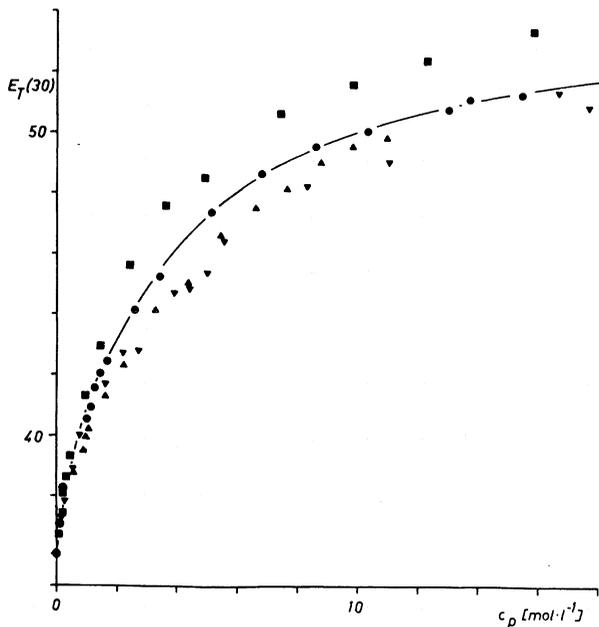


Abbildung 1. — Polaritäten von Gemischen aus *n*-Alkoholen und 1,4-Dioxan als Funktion der molaren Konzentration an Alkohol-Komponente (c_p). ▼ Wasser; ■ Methanol; ● Ethanol; ▲ 1-Butanol.

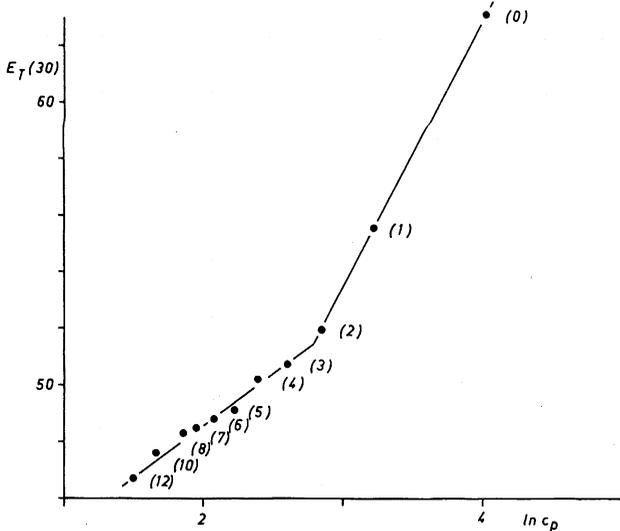


Abbildung 2. — $E_T(30)^6$ als Funktion von $\ln c_p$ für die homologen *n*-Alkohole. Die Zahlen in Klammern geben die Kettenlänge an: z. B. (0) = H_2O ; (1) = CH_3OH .

Für Ethanol und seine höheren Homologen resultiert eine Gerade mit der Steigung $E_D = 3.7 \text{ kcal. mol}^{-1}$. Aus dieser linearen Beziehung folgt die Gültigkeit von Gl. (1) auch für die Reihe reiner *n*-Alkohole mit c_p als molare Konzentration an Alkohol (s.a. Lit.¹). Gl. (1) beschreibt folglich auch intramolekulare Effekte. Reine Alkohole können dann als binäre Gemische der polaren OH-Funktion mit den wenig polaren Alkylketten aufgefaßt werden. Verlängert man die Alkylketten, so wird die molare Konzentration an OH-Gruppen verringert und sollte bei unendlich langen Alkylketten verschwinden. Setzt man näherungsweise für diesen Fall ($c_p = 0$) den bekannten $E_T(30)$ -Wert des reinen Kohlenwasserstoffs *n*-Hexan von $30.9 \text{ kcal. mol}^{-1}$ an, so läßt sich mit Hilfe von Gl. (1) ein c^* -Wert für das Gemisch Alkylkette/OH-

Funktion von 0.06 mol. l^{-1} abschätzen. Ähnliche E_D - und c^* -Werte sind allgemein bei binären Flüssigkeitsgemischen mit *n*-Alkoholen festzustellen³. Besonders deutlich wird der Zusammenhang, wenn man, wie in Abbildung 3 dargestellt, z. B. in den unteren Ast der Kurve von Abbildung 2 außer den Polaritäten der reinen Alkohole noch Polaritätswerte von Mischungen zwischen Ethanol und wenig polaren Substanzen, wie z. B. 1,4-Dioxan oder *n*-Heptan einträgt. (Wegen der geringen Löslichkeit von 1 sind bei der Mischung mit *n*-Heptan nur große Konzentrationen c_p zugänglich.) Da alle Punkte in Abbildung 3 im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten auf einer gemeinsamen Geraden liegen, muß gefolgert werden, daß sowohl bei reinen Alkoholen als auch bei den Mischungen mit wenig polaren Komponenten die molare Konzentration der OH-Funktion im wesentlichen polaritätsbestimmend ist.

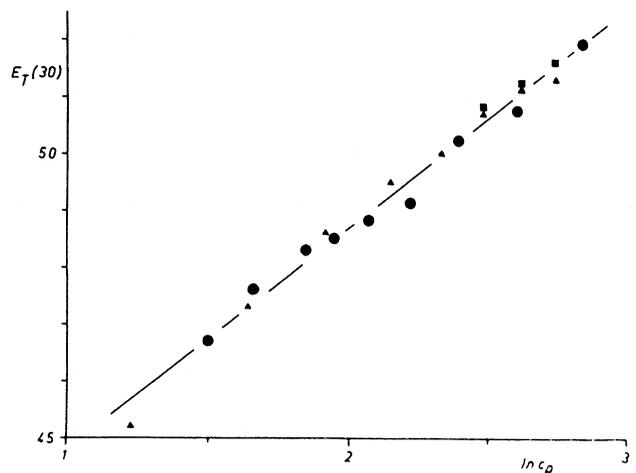


Abbildung 3. — Vergleich der Polaritäten [$E_T(30)$ -Werte] von reinen Alkoholen mit denen binärer Gemische mit Ethanol in Abhängigkeit von der molaren Konzentration der Alkohol-Funktion. ● Reine *n*-Alkohole; ▲ Gemisch Ethanol/1,4-Dioxan; ■ Gemisch Ethanol/*n*-Heptan.

In der Literatur^{3,4} wird bei Gemischen mit Wasser häufig beobachtet, daß oberhalb einer kritischen Konzentration (c_k) die Gerade nach Gl. (1) abrupt in eine zweite steilere übergeht, die andere E_D - und c^* -Werte aufweist. Diese Besonderheit liegt auch in Abbildung 2 für $c_p > 16 \text{ mol. l}^{-1}$ (c_k) mit $E_D = 9.6$ und $c^* = 1.9$ vor und umfaßt die Lösungsmittel Wasser und Methanol. Es ist also anzunehmen, daß der Übergang bei c_k charakteristisch für die Alkohol-Funktion ist und möglicherweise einen Umwandlungspunkt in der Flüssigkeitsstruktur darstellt. Mit Hilfe der linearen Beziehung in Abbildung 2 für $c_p < c_k$ lassen sich die virtuellen Polaritätswerte⁵ P_v von 55.9 und 53.0 kcal. mol^{-1} für Wasser und Methanol berechnen, die kleiner sind als die tatsächlichen Werte (63.1 und 55.5⁶). Ein Indiz, daß diese virtuellen Werte für Wasser und Methanol im Bereich $c_p < c_k$ gültig sind, liefert Abbildung 1, in der bezogen auf die molaren Konzentrationen völlig gleichartiges Verhalten von Wasser, Methanol, Ethanol und 1-Butanol in diesem Bereich beobachtet wird.

Aus diesen Ergebnissen kann u. a. geschlossen werden, daß die große Polarität von Wasser im Vergleich zu den meisten organischen Lösungsmitteln keine Besonderheit darstellt, sondern im wesentlichen auf seine hohe Dichte im Verhältnis zu seinem Molekulargewicht zurückzuführen ist.

Die bei den Alkoholen gefundenen Gesetzmäßigkeiten lassen sich auch auf andere Verbindungsklassen anwenden. Hierüber wird in anderem Zusammenhang berichtet. Allgemein ist zu

schließen, daß sich die Polaritätswerte reiner Flüssigkeiten aus Gruppeninkrementen zusammensetzen lassen. Polaren Gruppen wie z. B. der Alkohol-Funktion kommt dabei eine Schlüsselstellung zu. Die Inkremente verhalten sich jedoch nicht, wie in vielen anderen Bereichen angenommen wird, additiv, sondern folgen einer logarithmischen Funktion. Dies ist auch bei der linearen Korrelation der Polaritätsskalen zu berücksichtigen. Eine quantitative Beschreibung intramolekularer Polaritäts-Effekte ist für viele Bereiche der Chemie von Interesse und hat besondere Bedeutung in der Polymerchemie. Da nun intra- und intermolekulare Vorgängen ein gemeinsames Modell zugrunde liegt, können einerseits Copolymerisationsparameter verstanden werden und zum anderen Prozesse wie Kettenknäuelung und Wechselwirkungen zwischen Kettensegmenten. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet. Auf der Basis von Gl. (1) können zudem auch z. B. sterische Wechselwirkungen mit OH-Funktionen untersucht werden.

Für die Unterstützung der Arbeit wird der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Dr. C. Rüdhardt gedankt.

Experimenteller Teil

Die Bestimmung von E_D und c^* von Gl. (1) ist bei 25°C mit Hilfe des UV-Spektrometers DMR 21 der Fa. Zeiss völlig analog zu Lit.^{1,3} ausgeführt worden. Die Berechnung der publizierten Daten erfolgte mit Hilfe des Rechenprogramms Polar¹ am Rechenzentrum der Universität Freiburg.

LITERATUR

- ¹ H. Langhals, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 97 (1981).
- ² H. Langhals, *Zeitschr. Analyt. Chem.*, **305**, 26 (1981).
- ³ H. Langhals, *Zeitschr. Analyt. Chem.*, **308**, 441 (1981).
- ⁴ H. Langhals, *Chem. Ber.*, **114**, 2907 (1981).
- ⁵ H. Langhals, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 511 (1981).
- ⁶ C. Reichardt, *Angew. Chem.*, **91**, 119 (1979).
- ⁷ C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, New York (1979).