

Über NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Eigenassoziation von 2-*t*-Butylphenol und Mischassoziation von 2-*t*-Butylphenol mit Dioxan in CCl₄

Von *Frank STROHBUSCH* und *Herbert ZIMMERMANN*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 26. Juni 1967)

Die chemische Verschiebung des OH-Signals von 2-*t*-Butylphenol (TBP) wurde in CCl₄ und Dioxan/CCl₄-Gemischen als Funktion des Molenbruchs gemessen. Die Konstanten für die Gleichgewichte zwischen Monomeren und Assoziaten wurden bestimmt.

Im System TBP/CCl₄ stehen TBP-Moleküle nur mit Dimeren im Gleichgewicht. Die Assoziationskonstante beträgt $K_d = 0,53$ Molenbruch⁻¹.

Im System TBP/Dioxan/CCl₄ erfolgt Eigen- und Mischassoziation. In den Mischassoziaten gehen beide Sauerstoffatome des Dioxans nahezu unabhängig voneinander Wasserstoffbrückenbindungen mit TBP ein. In den Lösungen liegen demnach nebeneinander Assoziat im Molverhältnis TBP : Dioxan = 1 : 1 und 2 : 1 vor. Die mittlere Assoziationskonstante zwischen einem Molekül TBP und einem Sauerstoffatom des Dioxans beträgt $K_x = 13,4$ Molenbruch⁻¹.

Einige einschränkende Bedingungen für die Berechnung von Assoziationskonstanten aus NMR-Daten werden diskutiert.

The chemical shift of the OH signal from 2-*t*-butylphenol (TBP) was measured in CCl_4 , and in mixtures of dioxane and CCl_4 as a function of the mole fraction. The constants for the equilibria between monomers and associated molecules were determined.

In the system TBP/ CCl_4 the TBP monomers are in equilibrium with dimers only. The constant of association is $K_d = 0,53$ mole fraction⁻¹.

In the system TBP/dioxane/ CCl_4 both selfassociation and mixed association take place. In the mixed associates both oxygen atoms of the dioxane form hydrogen bonds with TBP almost independently. Therefore complexes of molar composition TBP : dioxane = 1 : 1 and 2 : 1, resp., coexist in the solutions. The mean constant of association of a TBP molecule and an oxygen atom of dioxane is $K_x = 13,4$ mole fraction⁻¹.

Some restricting conditions for the calculation of constants of association from NMR data are discussed.

Einleitung

Intermolekulare Wechselwirkungen in Flüssigkeiten mit Wasserstoffbrückenbindungen können NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die Strukturen solcher Systeme werden vorzugsweise durch die Wasserstoffbrückenkomplexe bestimmt. Assoziationsgrad der Komplexe und Gleichgewichtskonstanten zwischen Protonen- und Elektronendonatoren AH und B sind also zumindest im Prinzip durch Untersuchungen von NMR-Spektren experimentell zugänglich.

Wasserstoffbrückenkomplexe, die in Lösung im Gleichgewicht mit ihren Komponenten stehen, sind im allgemeinen so kurzlebig, daß im Kernresonanzexperiment nur ein über alle Komponenten gemitteltes Spektrum beobachtet werden kann. Die Lage des AH-Signals im Spektrum ist konzentrationsabhängig und hängt vom Verhältnis der assoziierten zu den nicht assoziierten AH-Molekülen in der Flüssigkeit ab. In der Literatur werden mehrere Verfahren diskutiert, die es gestatten, die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung des AH-Signals quantitativ zu beschreiben [1-3]. Die von den verschiedenen Autoren wiedergegebenen Resultate stimmen jedoch häufig nicht überein. Die Widersprüche sind darauf zurückzuführen, daß, insbesondere bei den älteren Arbeiten, ungerechtfertigte vereinfachende Annahmen eingeführt wurden. Darüber hinaus wurde der Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung des AH-Signals in vielen Arbeiten nur ein sehr kleines Konzentrationsintervall zugrunde gelegt, noch dazu im Bereich verschwindender Protonendonatorkonzentrationen. Gerade in diesem Bereich ist das Grenzverhalten der Kurve aber experimentell schwer zugänglich. Die chemische Verschiebung des AH-Signals bei verschwindender AH-Konzentration, die in die Berechnungen eingeht, kann deshalb nicht genau bestimmt werden. Es schien uns deshalb erforderlich, bei der Auswertung der NMR-Spektren den ganzen Bereich des Molenbruchs des Protonendonators von 0-100 Mol-% heranzuziehen. Außerdem schien es uns zweckmäßig, Systeme mit „einfachem“ Assoziationsverhalten zu untersuchen, bei denen monomere AH-Moleküle nur mit wenigen Wasserstoffbrückenkomplexen definierten Assoziationsgrads im Gleichgewicht stehen. Dadurch umgeht man die Schwierigkeiten, die bei der quantitativen Behandlung von Systemen auftreten, in denen monomere Moleküle und Polymere verschiedenen Polymerisationsgrads nebeneinander vorliegen.

In einer früheren Arbeit wurde das Assoziationsverhalten von 2-*t*-Butylphenol (TBP) von Somers und Gutowsky NMR-spektroskopisch untersucht [4]. Die Autoren schlossen aus ihren Messungen, daß die Substanz bei der Eigenassoziation infolge sterischer Hinderung nur Dimere bildet. Da die Verbindung damit die von uns gewünschten Voraussetzungen erfüllt, haben wir die Eigenassoziation von TBP in CCl_4 im Bereich 0-100 Mol-% und die Mischassoziation zwischen TBP und Dioxan in CCl_4 erneut untersucht. Bei der Untersuchung der Mischassoziation sollte die Frage geklärt werden, ob der Protonendonator mit einem oder mit beiden Sauerstoffatomen des Elektronendonators Dioxan in Wechselwirkung treten kann. Im Gegensatz zu der Arbeit von Somers und Gutowsky wurde bei der Untersuchung der Mischassoziation die Bildung von Eigenassoziaten, die neben den Mischassoziaten in der Lösung entstehen, berücksichtigt.

Die Eigenassoziation von 2-*t*-Butylphenol

Die chemische Verschiebung des OH-Signals von TBP in CCl_4 als Lösungsmittel wurde als Funktion des Molenbruchs gemessen. Die experimentellen Werte sind in Abb. 1 wiedergegeben.

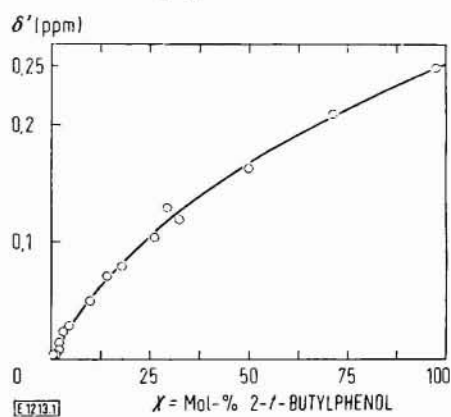


Abb. 1

Chemische Verschiebung δ' des OH-Signals von 2-*t*-Butylphenol in CCl_4 als Funktion des Molenbruchs X

Die gemessene chemische Verschiebung des Signals eines OH-Protons der Lösung ist ein Mittelwert aus den Verschiebungen der Signale von assoziierten und nicht assoziierten OH-Protonen von TBP:

$$\delta = \frac{m_m}{M_p} \delta_m + 2 \frac{m_d}{M_p} \delta_d \quad (1)$$

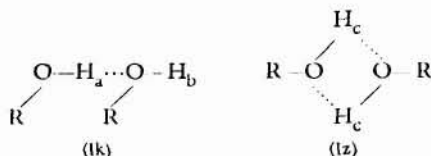
Es bedeuten:

- δ = gemessene chemische Verschiebung eines OH-Protonensignals der Lösung
- δ_m = chemische Verschiebung des Signals der Monomeren von TBP in CCl_4
- δ_d = mittlere chemische Verschiebung eines Protonensignals der Dimeren von TBP in CCl_4
- m_m = Molzahl der Monomeren im Gleichgewicht
- m_d = Molzahl der Dimeren im Gleichgewicht
- $M_p = m_m + 2m_d$ = Molzahl bezogen auf Einwaage TBP
- M_1 = Molzahl bezogen auf Einwaage CCl_4
- $X = M_p / (M_p + M_1)$ = Molenbruch bezogen auf Einwaage TBP
- $M = M_p + M_1 - m_d$ = Gesamtmolzahl im Gleichgewicht

Wählt man als Nullpunkt der chemischen Verschiebung die Verschiebung des OH-Signals von TBP bei unendlicher Verdünnung in CCl_4 , so wird $\delta_m = 0$ und Gleichung (1) vereinfacht sich in dieser speziellen δ' -Skala zu:

$$\delta' = 2 \frac{m_d}{M_p} \delta'_d \quad (2)$$

Die Assoziation des TBP kann zu kettenförmigen (Ik) oder zu zyklischen Dimeren (Iz) führen:



Die kettenförmigen Dimeren enthalten verschiedenartige Protonen H_a und H_b , die zyklischen Dimeren nur gleichartige Protonen H_c . Demnach ergibt sich für Ik: $\delta_d = (\delta_a + \delta_b)/2$; für Iz: $\delta_d = \delta_c$. Beide Assoziationsformen können wegen der Mittelungseffekte im Kernresonanzexperiment nicht direkt unterschieden werden. Die Gleichungen (1) und (2) gelten in beiden Fällen.

Die Gleichgewichtskonstante zwischen Monomeren und Dimeren berechnet sich in Molenbrüchen zu:

$$K_d = \frac{m_d M}{m_m^2} = \frac{m_d (M_p + M_1 - m_d)}{(M_p - 2m_d)^2} \quad (3)$$

Daraus ergibt sich m_d/M_p als Funktion von X:

$$\frac{m_d}{M_p} = \frac{1}{2(4K_d + 1)} \left\{ 4K_d + \frac{1}{X} - \left[\left(4K_d + \frac{1}{X} \right)^2 - 4K_d(4K_d + 1) \right]^{1/2} \right\} \quad (4)$$

Aus den Gleichungen (2) und (4) läßt sich δ' als Funktion des stöchiometrischen Molenbruchs X von TBP für verschiedene K_d und δ'_d berechnen. Mit geschätzten Anfangswerten der unbekannt Parameter K_d und δ'_d wurden mit Hilfe eines Iterationsverfahrens nach der Methode der kleinsten Quadrate diejenigen Werte von K_d und δ'_d berechnet, die die beste Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Daten ergaben. Die berechnete Kurve ist ebenfalls in Abb. 1 wiedergegeben. Die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten ist befriedigend, die Abweichungen liegen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Die gute Übereinstimmung rechtfertigt

die Annahme, daß das Massenwirkungsgesetz über den ganzen Bereich des Molenbruchs erfüllt ist und daß die Monomeren nur mit Dimeren im Gleichgewicht stehen.

Die Assoziationskonstante ergab sich bei 32°C zu $K_d = 0,53 \pm 0,1$ Molenbruch⁻¹. Die chemische Verschiebung der Monomerensignale betrug $\tau_m = 5,59$ ppm (bezogen auf τ -Skala) bzw. $\delta'_m = 0$ (bezogen auf δ' -Skala), die der Dimerensignale $\tau_d = 5,01$ ppm bzw. $\delta'_d = 0,58$ ppm. Die Assoziationsverschiebung zwischen den Signalen der Monomeren und Dimeren ergab sich bei 60 MHz zu $\Delta\nu = 35 \pm 0,4$ Hz.

Somers und Gutowsky [4] bestimmten die Assoziationskonstante und -verschiebung näherungsweise aus der Steigung $(d\delta'/dX)_0$ der Kurve $\delta' = f(X)$ für $X = 0$ und verfeinerten ihr Ergebnis durch Iteration. Sie erhielten bei Raumtemperatur $K_d = 1$ Molenbruch⁻¹ und $\Delta\nu = 24$ Hz bei 60 MHz. Dieses Resultat weicht von unserem um einen Faktor von etwa 2 ab. Die Gültigkeit unserer Ergebnisse kann man leicht nachprüfen. Führt man in den oben angegebenen Gleichungen den Grenzübergang für $X = 1$ durch, so erhält man die exakt gültige Gleichung

$$\delta'_1 = \frac{\sqrt{4K_d + 1} - 1}{\sqrt{4K_d + 1}} \delta'_d \quad \text{für } X = 1 \quad (5)$$

die eine Beziehung zwischen δ'_1 , δ'_d und K_d herstellt. Wie man leicht nachprüfen kann, wird Gleichung (5) mit $\delta'_1 = 0,25$ ppm für $X = 1$ von unseren Werten für δ'_d und K_d erfüllt, jedoch nicht von den Daten der älteren Arbeit.

Wie man Gleichung (5) entnehmen kann, ist nur für den Grenzfall $K_d \rightarrow \infty$ $\delta'_1 = \delta'_d$. Nur in diesem Fall kann man die gemessene chemische Verschiebung δ'_1 bei $X = 1$ der chemischen Verschiebung der Dimerensignale δ'_d gleichsetzen. Im allgemeinen ist $|\delta'_1| < |\delta'_d|$, da die im Gleichgewicht vorliegenden Monomeren auch für $X = 1$ nicht vernachlässigt werden dürfen.

Auch das Lösungsmittel CCl_4 ist ein schwacher Elektronendonator und bildet mit TBP Assoziat. Der Eigenassoziation von TBP überlagert sich demnach diese, vergleichsweise schwache, Fremdassoziation. Im Prinzip könnte sie erfaßt werden durch Vergleich der Eigenassoziation in CCl_4 mit der Eigenassoziation in einem völlig inerten Lösungsmittel. Dieser Vergleich ist jedoch experimentell nicht durchführbar, da es kein Lösungsmittel gibt, das mit dem gelösten Stoff nicht in Wechselwirkung tritt. Die extrapolierte chemische Verschiebung δ_m für $X = 0$ gibt nicht die Lage des Signals der freien Monomeren an, sondern entspricht der mittleren chemischen Verschiebung der Signale von Monomeren und Assoziaten zwischen TBP und CCl_4 . Auch die Assoziationskonstante K_d muß als Relativwert, bezogen auf das Lösungsmittel CCl_4 , betrachtet werden.

Unspezifische Medicineneffekte, die sich linear mit dem Molenbruch der Lösung ändern, können keinen Einfluß auf die gemessene chemische Verschiebung haben, da sie zu systematischen Abweichungen zwischen den

experimentellen Werten und der theoretischen Kurve führen müssen. Derartige Abweichungen konnten nicht beobachtet werden.

Es sei noch vermerkt, daß sich im Spektrum von TBP in CCl_4 mit zunehmendem Molenbruch eine Signalgruppe, die dem Ringproton in 6-Stellung zuzuordnen ist, nach hohem Feld verschiebt. Der Betrag der Verschiebung ist größer als der des OH-Signals. Offenbar sind die Phenylringe im Assoziat dicht benachbart und stehen senkrecht aufeinander. Die Signalverschiebung nach hohem Feld läßt sich dann durch die große diamagnetische Suszeptibilität aromatischer Ringe senkrecht zur Ringebene erklären, die die Abschirmung benachbarter Protonen vergrößert. Ein Strukturvorschlag für die Dimeren, der mit den beobachteten spektroskopischen Befunden in Einklang steht, ist in Abb. 2 wiedergegeben. Wie man der Abbildung ent-

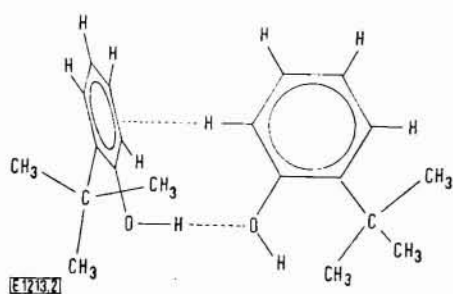


Abb. 2

Strukturvorschlag für die Dimeren des 2-*t*-Butylphenols

nehmen kann, wird das nicht assoziierte OH-Proton durch die *t*-Butylgruppe abgeschirmt und kann deshalb keine Wasserstoffbrückenbindung mit einem weiteren Nachbarmolekül eingehen. Es ist denkbar, daß die Anordnung der aromatischen Ringe im Dimeren durch eine Wechselwirkung des Protons in 6-Stellung mit den π -Elektronen des Nachbarmoleküls begünstigt wird.

Die Mischassoziation zwischen 2-*t*-Butylphenol und Dioxan

Bei der Mischassoziation von TBP mit Dioxan lassen sich als Modelle zwei Grenzfälle unterscheiden:

1. Die Wechselwirkung zwischen Protonen- und Elektronendonator ist stark. Es werden Mischassoziate im Molverhältnis 1:1 gebildet. Durch die Wechselwirkung wird die Basizität des zweiten Sauerstoffatoms des Dioxans so stark erniedrigt, daß ein weiteres TBP-Molekül an das 1:1-Assoziat nicht mehr angelagert werden kann. Die für die Assoziation effektive Molzahl der Sauerstoffatome ist gleich der Molzahl Dioxan.

Dioxan verhält sich in diesem Fall wie eine zweisäurige Base bei Protonierung. Bekanntlich ist bei diesen Basen die erste Basenkonstante im allgemeinen wesentlich größer als die zweite.

2. Die Wechselwirkung zwischen Protonen- und Elektronendonator ist schwach. Die Basizität des zweiten Sauerstoffatoms des Dioxans wird durch die

Wasserstoffbrückenbindung, die das erste Sauerstoffatom mit TBP eingeht, nicht vermindert. Beide Sauerstoffatome assoziieren dann unabhängig voneinander mit TBP. In der Lösung werden nebeneinander Mischassoziate im Molverhältnis 1:1 und 2:1 gebildet. Unter der Annahme, daß die Basizitäten aller nicht assoziierten Sauerstoffatome gleich sind, läßt sich eine Konstante für das Gleichgewicht zwischen TBP, den freien Sauerstoffatomen und ihren Assoziaten definieren. Die für die Assoziation effektive Molzahl der Sauerstoffatome entspricht der doppelten Molzahl Dioxan.

Beide Grenzfälle wurden von uns rechnerisch behandelt. Durch Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen Daten wurde geprüft, welcher der Fälle besser geeignet ist, die Verhältnisse bei der Mischassoziation zwischen TBP und Dioxan zu beschreiben. Die experimentelle Untersuchung der Mischassoziation erfolgte im ternären System unter Zusatz des „inerten“ Lösungsmittels CCl_4 zu TBP und Dioxan.

Die beobachtete chemische Verschiebung des OH-Signals von TBP ergibt sich als Mittelwert aus den Verschiebungen der Monomeren, der Misch- und Eigenassoziate zu:

$$\delta = \frac{m_m}{M_p} \delta_m + \frac{m_x}{M_p} \delta_x + 2 \frac{m_d}{M_p} \delta_d \quad (6)$$

Für δ' gilt entsprechend:

$$\delta' = \frac{m_x}{M_p} \delta'_x + 2 \frac{m_d}{M_p} \delta'_d \quad (7)$$

Es bedeuten:

δ_x, δ'_x = mittlere chemische Verschiebung eines OH-Protonensignals in den Mischassoziaten aus TBP und Dioxan
 m_x = Molzahl aller TBP-Moleküle in Mischassoziaten im Gleichgewichtszustand

$\delta_m, \delta'_d, m_m, m_d, M_p$ = siehe Legende zur Gleichung (1)

Die Assoziationskonstante K_x für die Mischassoziation zwischen einem Molekül TBP und einem Sauerstoffatom des Dioxans ergibt sich in Molenbrucheinheiten aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$K_x = \frac{m_x N}{m_m m_c} = \frac{m_x (M_p + M_e + M_1 - m_d - m_x)}{(M_p - m_x - 2m_d)(M_c - m_x)} \quad (8)$$

Dabei bedeuten:

m_e = effektive Molzahl der assoziationsfähigen freien Sauerstoffatome im Gleichgewicht

$M_c = n M_D$ = effektive Molzahl bezogen auf Einwaage Dioxan

$n = \begin{cases} 1 & \text{für Grenzfall 1} \\ 2 & \text{für Grenzfall 2} \end{cases}$

M_D = Molzahl bezogen auf die Einwaage Dioxan

$M_c = m_e + m_x$

$M_p = m_m + m_x + 2m_d$ = Molzahl bezogen auf Einwaage TBP

M_1 = Molzahl bezogen auf Einwaage CCl_4

N = Gesamt molzahl im Gleichgewicht

$N = M_p + M_1 + M_c - m_d - m_x$

Neben Mischassoziaten liegen in den untersuchten Lösungen auch Eigenassoziate vor. Die Eigenassoziate wurden bei den Berechnungen berücksichtigt. Die

