

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΑΝΤΕΠΙΣΤΕΛΛΟΝΤΟΣ ΜΕΛΟΥΣ ΚΑΙ ΜΗ ΜΕΛΟΥΣ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ. — **Über eine Körperklasse organischer Substanzen deren IR-Spektren in hohem Masse vom physikalischen Zustand abhängen***, von G. Karagounis und J. Agathokli**.

(Mitgeteilt am 11. Dezember 1969.)

Im folgenden soll ein kurzer Bericht über das Verhalten einer Körperklasse der Dibenzopolyäthoxycyclane (Formel 1) gegeben werden, deren Infrarotspektren sehr stark differieren, je nachdem sie im festen Zustand (als KBr-Presslinge bzw. als Nujolpaste) oder in Lösung gemessen werden.

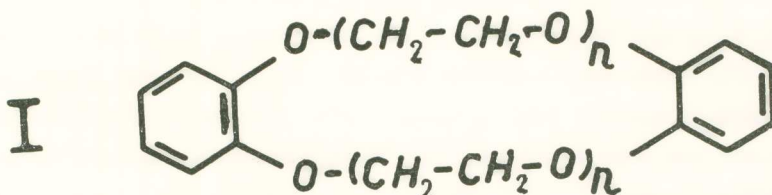
Es ist schon früher von verschiedener Seite (1-5) darauf hingewiesen worden, dass die IR-Spektren organischer Substanzen, eingebettet in KBr-Presslingen, oft Anomalien vor allem bezüglich der Bandenintensitäten aufweisen, welche scheinbar in unregelmässiger Weise auftreten. In einer Untersuchungsreihe über die IR-Spektren organischer Substanzen in adsorbiertem Zustand haben wir gezeigt (6-7), dass diese scheinbaren Anomalien auf den Einfluss des heteropolaren Gitters des KBr auf die molekularen Schichten der Substanzen, die über die KBr-Körner ausgebreitet sind, zurückzuführen sind. Die elektrostatische Wirkung des Gitters ist auf monomolekularen Belegungen am grössten und nimmt mit der Zahl der Molekülschichten rasch ab. Die Differenzen und Unregelmässigkeiten bei den Messungen verschiedener Autoren fanden damit ihre Erklärung in der wechselnden Ausbreitung der Substanzen über die KBr-Körner.

Wir haben festgestellt, dass die Körperklasse der Dibenzopolyäthoxycyclane I so grosse Unterschiede zwischen den IR-Spektren im festen Zustand bzw. in KBr-Presslingen einerseits und CCl_4 -Lösungen andererseits zeigen, dass diese Spektren den Eindruck erwecken, als gehörten

* Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ και Ι. ΑΓΑΘΟΚΛΗ, Περὶ μιᾶς τάξεως χημικῶν οὐσιῶν (κυκλοπολυοξυαιθυλένια) με̐ ὑπέρυθρον φάσμα ριζικῶς ἐξαρτώμενον ἀπὸ τὴν φυσικὴν αὐτῶν κατάστασιν.

** The Royal Research Foundation, Laboratory for Physical Chemistry, Athens, Greece.

sie zwei verschiedenen Substanzen an. Dieses Verhalten wird in den Abbildungen 1 und 2 demonstriert, welche die IR - Spektren der Dibenzopolyäthoxycyclane mit $n=2$ bzw. $n=9$ in Lösung und in KBr - Pillen



wiedergeben. Die Spektren in Lösung sind linienärmer als die im festen Zustand und überdies hängen die Bandintensitäten sehr stark von der

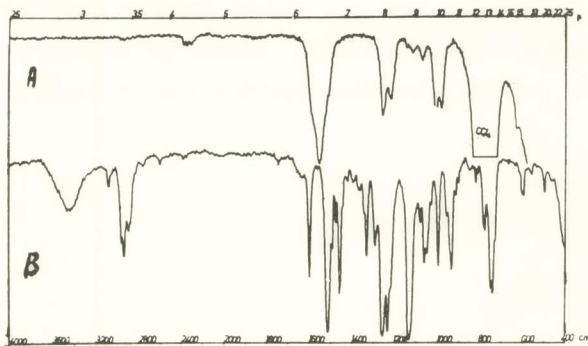


Abb. 1.

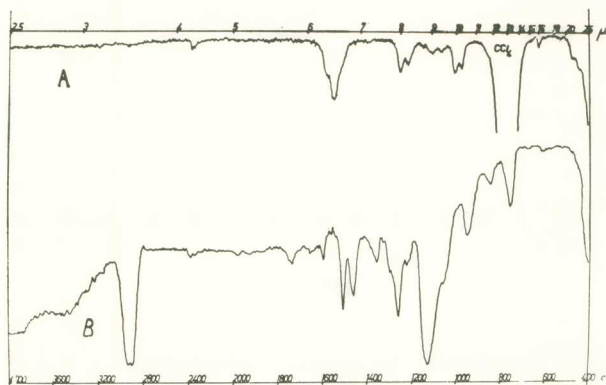


Abb. 2.

Konzentration ab. Dass sowohl in den KBr - Presslingen als auch in Lösung dieselbe Molekültart vorliegt, wird durch die Tatsache bewiesen,

dass die beiden Spektren A und B durch einfache physikalische Operationen ineinander überführbar sind. So wird durch CCl_4 -Extraktion der Substanz aus den KBr-Presslingen, welche das Spektrum B zeigen, eine CCl_4 -Lösung erhalten, die das Spektrum A aufweist. Durch Verdampfung des CCl_4 kann aus dem Rückstand ein KBr-Pressling hergestellt werden, welcher wiederum das Spektrum B zeigt. Diese Prozedur kann beliebig oft wiederholt werden und schliesst jede chemische Veränderung der Substanzen aus. Zur Erklärung des Verhaltens dieser Körperklasse muss ihre Fähigkeit, sowohl mit Salzen (10) als auch mit den Lösungsmolekülen CCl_4 Einschlussverbindungen zu bilden, in Betracht gezogen werden. Letztere Fähigkeit muss aus der sehr grossen Konzentrationsabhängigkeit der Bandintensität in Lösung gefolgert werden. Die Dimensionen dieser Ringe, im Verein mit der freien Drehbarkeit der C-C-Bindung, geben dem Molekül eine Flexibilität, welche im Auftreten von diskreten Stufen in den π -F-Kurven der molekularen Schichten auf Wasser-

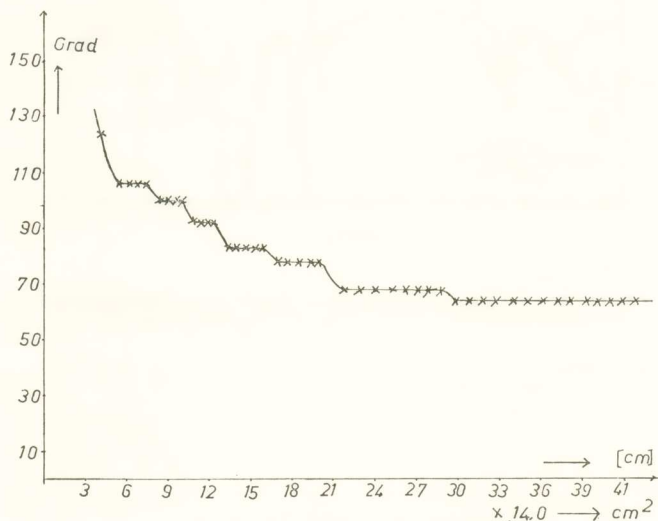
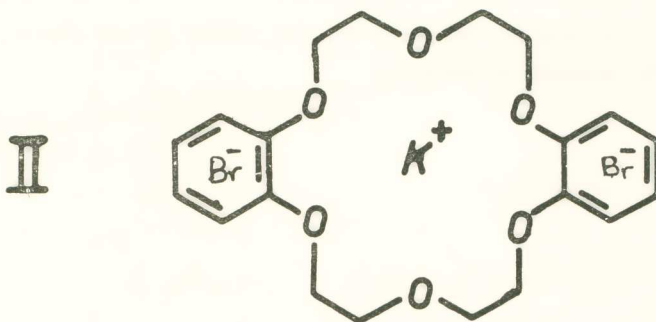


Abb. 3.

oberflächen zum Ausdruck kommen. Abbildung 3 zeigt eine solche Kurve, welche mit Hilfe der Langmuir Waage gewonnen wurde. Mit zunehmender Verdünnung findet eine Auffaltung des Ringes statt, wobei die CCl_4 -Moleküle der Lösung in die leeren Räume des Ringes unter wahrscheinlicher Wasserstoffbrückenbildung zwischen den CH_2 -Gruppen,

und den Cl-Atomen des Lösungsmittels, eindringen. Bei der Aufnahme der IR-Spektren andererseits nach der KBr-Methode ist dem Molekül bei seiner Ausbreitung über das KBr-Gitter, aufgrund seiner Flexibilität und den Gitterdimensionen, die Möglichkeit gegeben eine Einschlussverbindung nach der Abbildung II zu bilden. Es ist offensichtlich, dass durch



den Einbau einer positiven Ladung im Zentrum des Ringes andere Atomschwingungen im Ringmolekül beeinflusst werden als durch die H-Brücken zum Halogen des CCl₄-Moleküls, was die grossen Unterschiede in den Spektren zwischen diesen beiden Zuständen verständlich macht.

Der Max Buchner Forschungsstiftung möchten wir auch an dieser Stelle für die gewährte Hilfe unseren besten Dank sagen.

1. BAK, B. and CHRISTENSEN, D.: Acta Chem. Scand. **10**, 692 (1956).
2. BAKER, A. W.: J. Phys. Chem. **61**, 450 (1957).
3. BELLANATO, J.: Spectrochim. Acta **16**, 1344 (1960).
4. DURIE, R. A. and SHANNON, J. S.: Australian J. Chem. **11**, 189 (1958).
5. FARMER, Y. C.: Chem. and Ind. 586 (1955).
6. KARAGOUNIS, G. and PETER, O.: Z. f. Elektrochemie **61**, 827 (1957), **61**, 1094 (1957), **63**, 1120 (1959).
7. KARAGOUNIS, G. und ISSA, R. M.: Z. f. Elektrochemie **66**, 874 (1962).
8. LÜTTRINGHAUS, A. und ZIEGLER, K.: Ann. **528**, 155, (1937).
9. LÜTTRINGHAUS, A.: Ann. **528**, 181, 211, 223 (1937).
10. PETERSEN, J. P.: JACS **89**, 2493, 7017 (1967).
11. KARAGOUNIS, G. und THÜMEN, G.: Werkstoffe und Korrosion, **16**, 6, (1965).

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Εἰς τὴν παροῦσαν ἀνακοίνωσιν περιγράφεται μία ἰδιάζουσα φασματοσκοπικὴ συμπεριφορὰ ὀργανικῶν ἐνώσεων τῆς τάξεως τῶν διβενζολικυκλοπολυοξαιθυλενίων. Τὰ ὑπέρυθρα αὐτῶν φάσματα εἰς τὴν στερεὰν κατάστασιν διαφέρουσι ριζικῶς τῶν φασμάτων ἐν διαλύσει, ὥστε νὰ προκαλοῦν τὴν ἐντύπωσιν δύο διαφόρων οὐσιῶν. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐξηγεῖται διὰ τῆς παραδοχῆς ἐνσωματώσεως, ἀφ' ἐνὸς μὲν μορίων τοῦ διαλύτου, ἀφ' ἑτέρου δὲ τοῦ ἄλατος KBr εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς κυκλικῆς ἐνώσεως.