

8. Reaktionskontrolle mit online-Infrarot-Spektroskopie

Einen entscheidenden Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatte die in-Situ Observation der Synthesen mit einem IR-Spektrometer. Hierfür wurde das ReactIR™ 1000 von Applied Systems verwendet, ein neu entwickeltes online-Infrarot-Spektrometer, daß in der Lage ist, während der Reaktion IR-Spektren des jeweiligen Ansatzes zu liefern, ohne dabei in die Reaktion einzugreifen. Die zeitlichen Abstände zwischen den Spektrenaufnahmen sind je nach Zielstellung und Reaktionsdauer frei einstellbar. Die maximale „Zeitauflösung“, d.h. der minimale Abstand zwischen 2 Spektren, liegt meßtechnisch bedingt im Bereich von einer Minute. Die online-IR-Spektroskopie ermöglicht eine Beobachtung der chemischen Prozesse während der Reaktion, eine Bestimmung der Umsätze und der Reaktionsdauer. Zusätzlich gewährt sie unmittelbaren Einblick auf den Einfluß der einzelnen Reaktionsparameter wie Temperatur, pH-Wert, Konzentration der Edukte etc. Hieraus lassen sich dann einfach Aussagen über die Reaktion treffen und Daten für kinetische Überlegungen extrahieren. Das ReactIR™ stellt somit eine äußerst wertvolle Methode für den präparativen und analytischen Chemiker dar, um bereits während der Reaktion auf einfache und elegante Weise zu klären ob, auf welchem Wege und wieweit die Synthese abläuft, um daraus dann Rückschlüsse zu ziehen, welche Parameter gegebenenfalls noch optimiert werden können und müssen.

In diesem Kapitel wird zunächst der Aufbau und die Funktionsweise des ReactIR™ vorgestellt. Dann wird anhand der In-Situ Observation des Vernetzungsprozesses verschiedener Melaminharz-Vorkondensate eine praktische Einführung in das ReactIR™ gegeben, um schließlich die Anwendung des ReactIR™ auf die Synthese der Melaminfarbstoff-Monomere durchzuführen und zu diskutieren.

8.1. Das ReactIR™ - Aufbau und Funktionsweise

Prinzipiell ist das ReactIR™ wie ein FTIR aufgebaut, das IR-Spektren automatisch in vorgegebenen Abständen aus dem Reaktionsansatz heraus aufnimmt.

Das Gerät selbst setzt sich aus drei Systembausteine zusammen:

Das eigentliche IR-Gerät mit IR-Quelle und Detektor (Abb. 8.1, Mitte), dem Sensor, der im direkten Kontakt mit der Probe bzw. dem Reaktionsgemisch steht (Abb. 8.1, Rechts), sowie ein angeschlossener Computer, der die Steuerung des Systems, die Fourier-Transformation der detektierten Strahlungsfrequenzen, sowie die Auswertung und Bearbeitung der Spektren ermöglicht (Abb. 8.1, Links). Hierfür enthält das System eine gut ausgerüstete

Softwarepalette, die für die unterschiedlichsten Zielstellungen eine kompakte Analyse der Meßergebnisse ermöglicht.

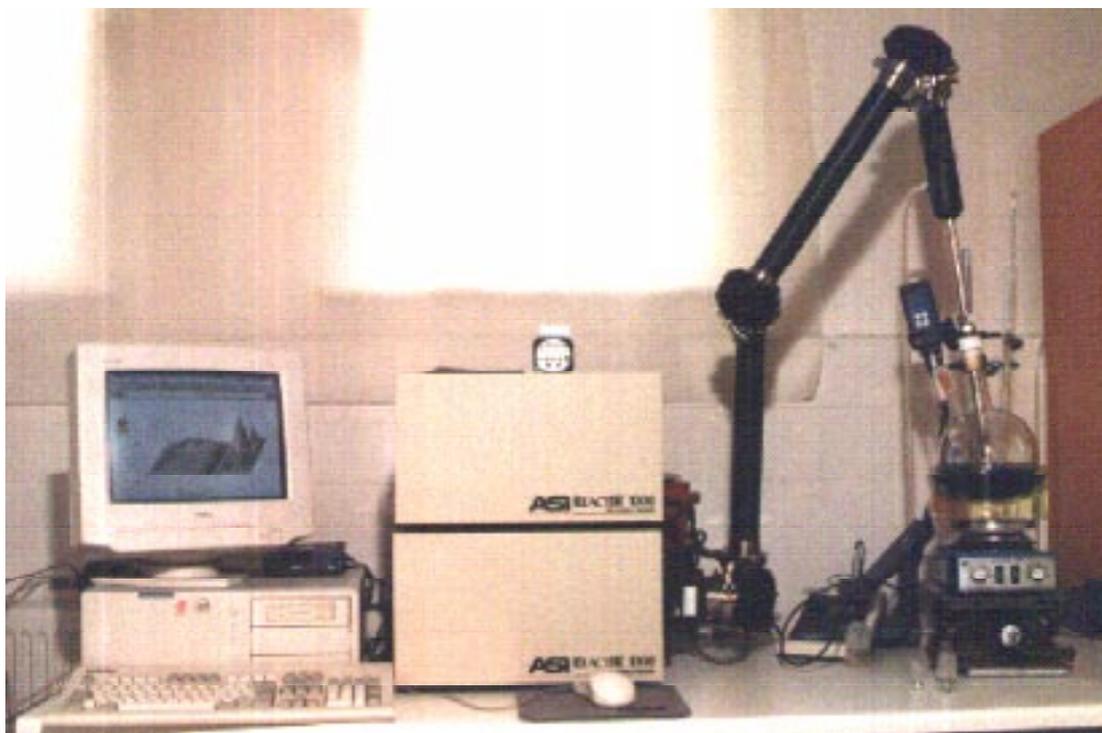


Abb. 8.1: Das ReactIR™ 1000

Das elementarste Prinzip des ReactIR™ besteht darin, daß die Infrarot-Quelle, ein „*Global*“ aus Siliciumcarbid mit einer Brenntemperatur von etwa 1500 K, Photonen im mittleren IR-Spektralbereich mit einer Frequenz von $1.44 \cdot 10^{14}$ bis $1.2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ oder Hz (entsprechende Wellenzahlen $\tilde{\nu}$: 4800 bis 400 cm^{-1} ; Umrechnung: $\tilde{\nu} = c/\lambda = c \cdot \nu$) aussendet (Abb. 8.2). Diese werden über einen verspiegelten schwenkbaren Teleskoparm zu einem Sensor (hier: Diamantsensor) am Ende des Teleskoparmes geleitet. In diesem Sensor wird der Photonenstrahl via Totaler Reflexion 11mal reflektiert (HATR: *Horizontal Attenuated Total Reflection* - Methode der abgeschwächten Totalreflexion; Abb. 8.3), um anschließend wieder über den Teleskoparm zurück auf einen Dektector gelenkt zu werden (Abb. 8.2). Die Moleküle auf der äußeren Oberfläche des Sensors absorbieren nun den Teil der Photonen, der die Schwingungen ihrer Atome und Atomgruppen anregt. Somit treffen nur die nicht-absorbierten Photonen auf den Detektor auf. Diese verändern beim Auftreffen den Widerstand des Detektors, wodurch eine Wechselstromwelle erzeugt wird, deren Energie direkt proportional zur Energie des auslösenden Photons ist. Damit ist jedem Photon eine bestimmte Energieeinheit (Quant) zugeordnet.

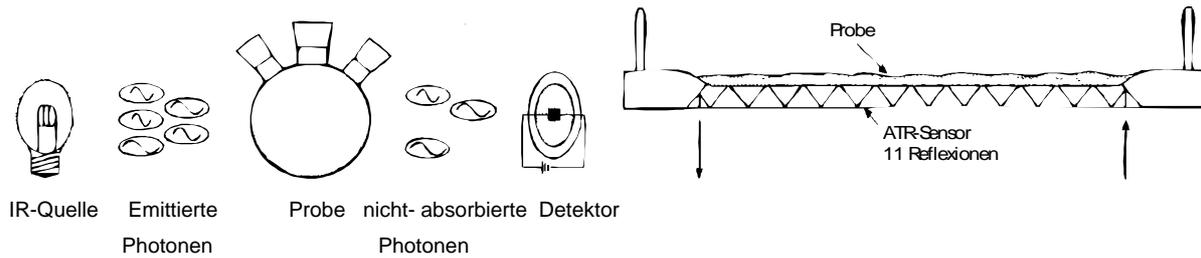


Abb. 8.2: Schematisches Prinzip des ReactIR™ Abb. 8.3: Aufbau und Funktionsweise des Sensors

Da Photonen der unterschiedlichsten Energie und Frequenz von der Probe absorbiert bzw. reflektiert werden, werden auch Wellen von unterschiedlicher Amplitude und Frequenz detektiert. Das daraus resultierende Interferogramm wird im Zuge der mathematischen Fourier-Transformation von dem Zeit- in den Frequenzraum „übersetzt“. Das IR-Spektrum ist entstanden. Die Banden sind dabei den Photonen zuzuordnen, die von der Probe absorbiert wurden (Abb. 8.4). Für die Intensität der IR-Banden gilt das Lambert-Beersche Gesetz (Gl. 8.1).

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha c} \quad (\text{Gl. 8.1})$$

Mit: I_0 = Intensität der auftreffenden Photonen, I = Intensität der durchtretenden Photonen; α = charakteristischer Absorptionskoeffizient (der speziellen Gruppe) und c = Konzentration (der Gruppe) im Medium

Je höher die Konzentration c der absorbierenden Gruppen, desto mehr Photonen der gleichen Energie werden aus der Energiestrahle für die Schwingungsanregung absorbiert und desto größer ist das Integral der resultierenden Absorptions-/ Transmissionsbande im IR-Spektrum.

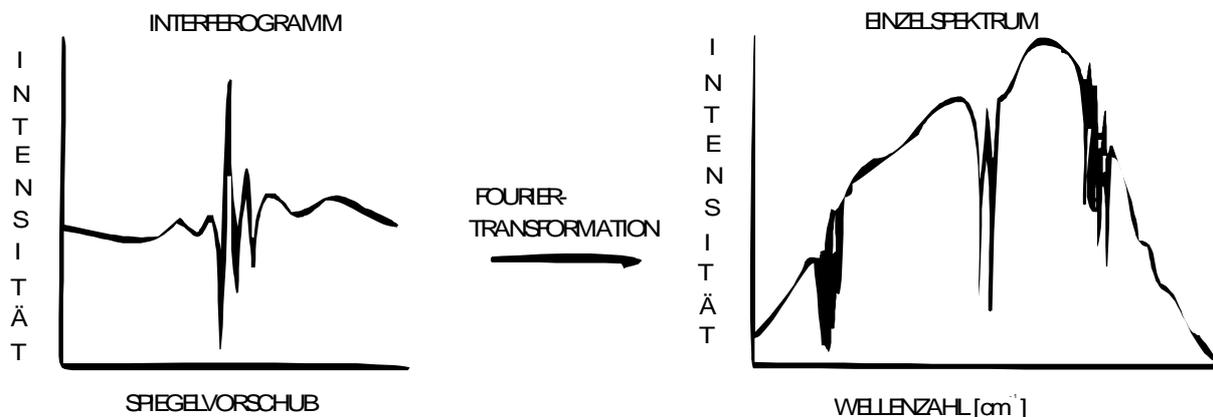


Abb. 8.4: Fourier-Transformation: Von den überlagerten Sinuswellen zum IR-Spektrum

Werden nun die IR-Spektren in definierten zeitlichen Abständen akkumuliert, so erhält man als Resultat die Änderung der IR-Absorptionen in Abhängigkeit von der (Reaktions-) Zeit in

Form einer dreidimensionalen Spektraldarstellung. Zu dem verwendeten Sensor aus Diamant ist zu sagen, daß dieser infolge der Eigenabsorption unterhalb von 650 cm^{-1} sowie im Bereich zwischen 1900 und 2100 cm^{-1} keine Schwingungsbanden detektieren kann. Weiterhin wird der Sensor zur Vermeidung von störenden Wasserabscheidungen mit Stickstoff gespült, was ihm, aufgrund der Absorption des in Spuren enthaltenen Kohlenstoffdioxid ($\tilde{\nu}(\text{CO}_2) = 2345\text{ cm}^{-1}$), den Absorptionsbereich von 2300 bis zu 2400 cm^{-1} undurchlässig macht⁹⁵⁾⁹⁶⁾. Messungen in diesem Bereich können bei Bedarf jedoch mit Silikon- oder Zirkoniumsensoren durchgeführt werden.

8.2. Vernetzung der Melaminharz-Vorkondensate im ReactIR™

Als einführendes Beispiel zur Erläuterung der Fülle von Möglichkeiten, die dem Experimentator mit dem ReactIR™ gegeben sind, soll die Vernetzung der Melaminharz-Vorkondensate mit Hilfe der online-IR-Spektroskopie verfolgt und die Ergebnisse interpretiert werden.

Bei allen Versuchen wurden die IR-Spektren mit 128 Scans pro Spektrum akkumuliert. Die spektrale Auflösung, d.h. die Zahl der Aufnahmen zwischen zwei Wellenzahlen, betrug dabei stets 8 cm^{-1} . Die englischen kursiv gedruckten Begriffe bezeichnen die gewählten Befehle im Menü der ReactIR™-Software. Die Zuordnung der IR-Banden erfolgte unter Zuhilfenahme von spezieller Literatur, die IR-Spektren von Melamin-Systemen⁹⁷⁾⁹⁸⁾⁹⁹⁾ bzw. Azofabstoffen¹⁰⁰⁾ diskutiert, oder unter Anwendung allgemeiner Literatur über IR-Spektroskopie¹⁰¹⁾.

Zunächst wurde die Observation des Vernetzungsprozesses an dem Trimethylolmelamin (**TMM**; siehe Abb. 5.2) durchgeführt und interpretiert (siehe Kap. 5). Hierzu wurden 1 g des **TMM** in 50 ml verdünnter Natronlauge ($\text{pH} = 9$) bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst und anschließend bei dieser Temperatur 150 Minuten gerührt. Während dieses Zeitraumes wurden von dem Ansatz im *Reaction-Modus* alle 5 Minuten ein IR-Spektrum aufgenommen. Als Hintergrundspektrum (*Background*) wurde die Natronlauge bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ genommen. Nach dem ersten Spektrum wurde das **TMM** zugegeben (Spektrum 2). Abb. 8.5 zeigt die erhaltenen 31 IR-Spektren.

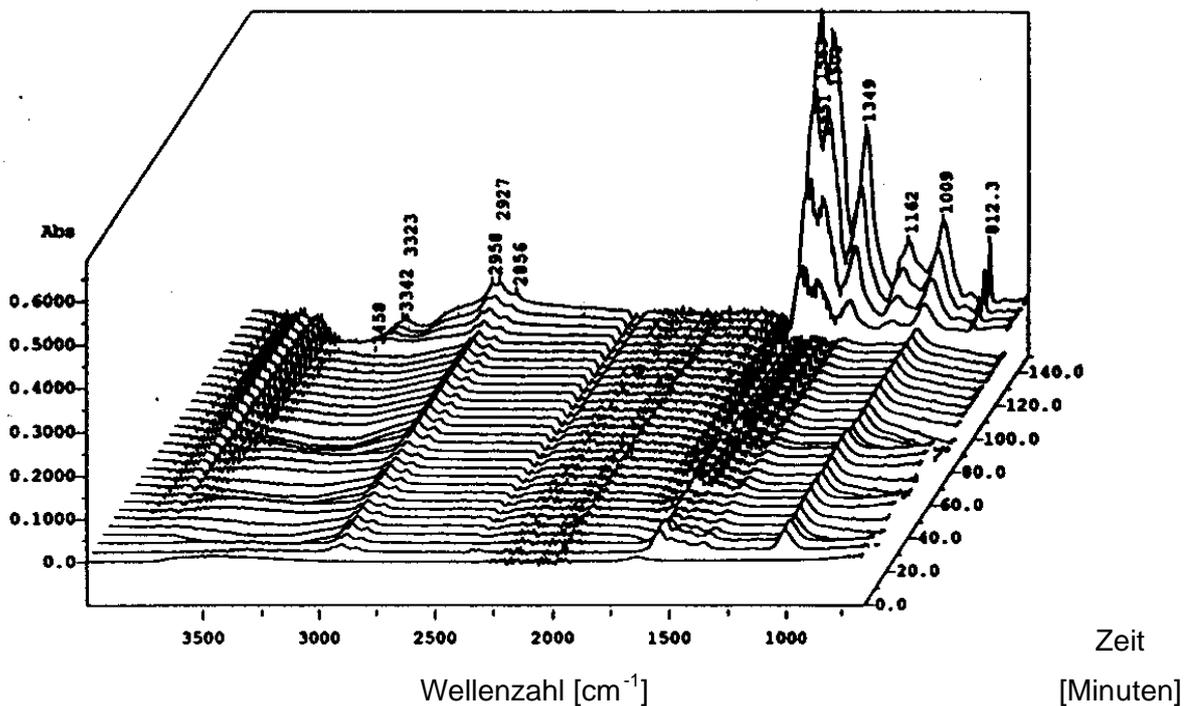


Abb. 8.5: IR-Spektren von **TMM** in Natronlauge (pH = 9) bei 95 °C in Abhängigkeit von der Zeit

Nach einer Reaktionszeit von 135 Minuten (28. Spektrum) entstehen eine Reihe von neuen Banden, deren Intensität mit zunehmender Zeit schnell größer wird. Damit verbunden ist ein Ausfallen eines weißen Niederschlages, der sich als komplett unlöslich erwies. Die relativ starke Intensität der Absorptionsbanden ist darauf zurückzuführen, daß Feststoffe weitaus stärker die IR-Photonen absorbieren als Lösungen. Die Analyse des Niederschlages (IR, ^{13}C -CP-MAS-NMR, DSC/TGA) ergab, daß es sich hierbei um das Melamin-Formaldehyd-Harz handelte. Bezeichnend für den hier detektierten Vernetzungsprozeß ist die deutliche Abnahme der Absorption bei 3400-3500 cm^{-1} , dem Absorptionsbereich der OH-Streckschwingungen (ν (O-H)) der Hydroxygruppen des **TMM**.

Die Schwingungsbanden lassen sich folgenden Gruppen zuordnen:

3342/3321 cm^{-1} :	$\nu_{\text{sy/as}}$ (-N-H-)
2958, 2927/2856 cm^{-1} :	$\nu_{\text{as/sy}}$ (-C-H)
1563, 1551, 1501 cm^{-1} :	ν (-C=N-) Triazin-Ringschwingungen
1349 cm^{-1} :	δ (O-H)
1162 cm^{-1} :	ν_{as} (O-C-O)
1009 cm^{-1} :	ν (-C-OH); typisch speziell für primäre Alkohole
812 cm^{-1} :	Triazin-Ringschwingung

Die Bandenabnahme bei 3458 cm^{-1} korreliert mit dem bereits erwähnten Verschwinden von Methylolgruppen bei der Kondensation. Mit Hilfe der ReactIR™-Spektroskopie läßt sich also die Vernetzung der Melamin-Aldehyd-Vorkondensate sehr gut verfolgen. Die System-Software erlaubt die Extraktion einer enormen Informationsfülle aus den Spektren. Die wichtigsten dieser Funktionen sollen an praktischen Beispielen kurz erläutert werden.

Zur Separation von Einzelspektren wird mit dem *Select*-Modus das betreffende Spektrum ausgewählt und durch Doppelklick in den zeitunabhängigen zweidimensionalen Raum (Intensität der Schwingungsbanden in Abhängigkeit von der Wellenzahl) überführt. Ein Beispiel hierfür wäre die Auswahl des 2. Spektrums in Abb. 8.5, welches nach Zugabe des **TMM** gescannt wurde. Ebenso hilfreich ist die Anwendung einer anderen Operation, den *Subtract*-Mode. Hierzu werden mit dem *2D*-Modus zwei verschiedene Spektren ausgewählt und in den zweidimensionalen Raum transferiert. Dann wird die mathematische *Subtract*-Operation durchgeführt. Diese bewirkt nichts anderes, als die Subtraktion des zuerst per *2D* ausgewählten Spektrums von dem als zweitem selektiertem Spektrum. Diese Operation ist insbesondere dann empfehlenswert, wenn mehrere Edukte und Katalysatoren zu verschiedenen Zeitpunkten in den Ansatz gegeben werden. Hierdurch kann das IR-Spektrum jeder einzelnen Substanz, soweit diese noch nicht reagiert hat, erhalten werden. Auf diese Weise ersetzt das ReactIR™ ein FTIR zur Akkumulation von Einzelspektren. Vergleichsmessungen zeigten, daß die nach beiden Methoden erhaltenen Spektren einer Substanz sich nur geringfügig unterscheiden. Abb. 8.6 illustriert das IR-Spektrum von **TMM**, das via *Subtract*-Befehl durch Differenzbildung von Spektrum 2 (Zugabe des **TMM**) und Spektrum1 (verdünnte Natronlauge) erhalten wurde.

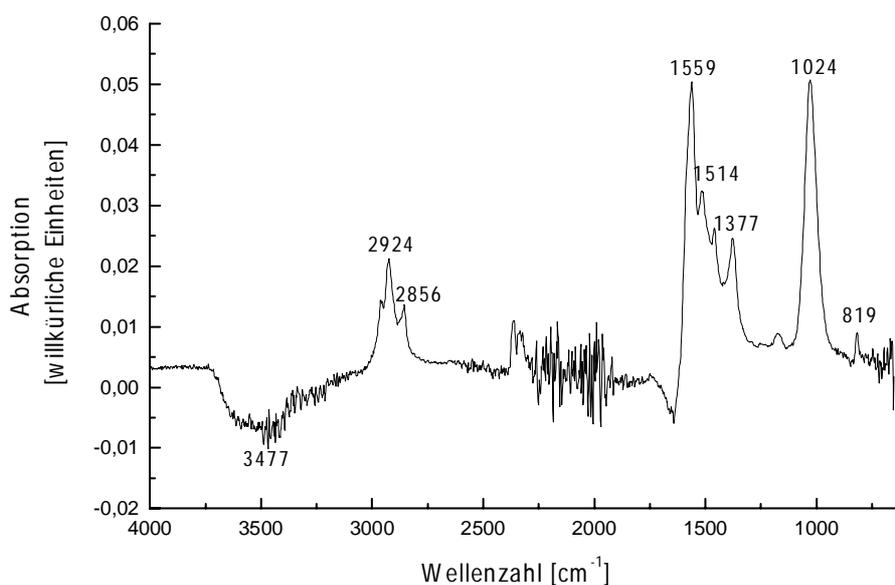


Abb. 8.6: Mit *Subtract* generiertes IR-Spektrum des **TMM** (Spektrum 2 - 1; siehe Abb. 8.5)

Als auffälligste Erscheinungen in Abweichung vom vernetzten **TMM** zeigt dieses Spektrum nur eine minimale Etherschwingung im Bereich von $1110\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Ferner ist ein Rauschen im Bereich von $1900\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ ersichtlich, das auf die erwähnten Eigenabsorptionen des Diamantsensors sowie der CO_2 -Schwingungen (Spülung des Sensors!) zurückgeführt werden kann. Als drittes lässt sich eine „negative Absorption“ im OH-Streckschwingungsbereich feststellen.

Hat also bereits unmittelbar nach Zugabe des **TMM** die Kondensation eingesetzt? Dies wäre möglich, d.h. mit den IR-Spektren nicht eindeutig widerlegbar, ist aber dennoch unwahrscheinlich. Vielmehr basiert diese Erscheinung auf einem anderen Effekt. Als Hintergrund wurde die verdünnte Natronlauge bestimmt. Da diese überwiegend aus Wasser mit OH-Gruppen besteht, absorbiert auch diese im Wellenzahlenbereich bei 3450 cm^{-1} . Die Zugabe des **TMM** bedeutet nun zugleich eine Verdünnung des LM und somit eine Abnahme der Konzentration der OH-Gruppen des Wassers. Dies erklärt letztlich die negative Absorption um 3450 cm^{-1} . Dieses einfache Exempel illustriert wie wichtig die Anwendung des *Subtract*-Modus zur Interpretation von einzelnen Spektren ist, da ansonsten die Einflüsse der übrigen Substanzen ebenfalls registriert und so falsche Interpretationen begünstigt werden.

Die Beobachtung der Bandenintensitäten in Abhängigkeit von der Zeit ermöglicht der *Profile*-oder *Quick-Profile*-Modus. Hierzu werden die entsprechende(n) Bande(n) per Cursor ausgewählt und dann der *Profile/Quick-Profile*-Modus gestartet. Das Ergebnis ist ein Plot der jeweiligen Bandenintensität gegen die Zeit. Praktisch entspricht dies der Aufnahme einer Zeit-Umsatz-Kurve, womit in Anbetracht des Lambert-Beer-Absorptionsgesetzes ein wichtiges Werkzeug zur Umsatzbestimmungen und für kinetische Messungen vorhanden ist. Im behandelten Beispiel wurde der Verlauf der OH-Bande bei 3458 cm^{-1} sowie die der stärksten Triazinring-Bande bei 1563 cm^{-1} per *Quick-Profile* verfolgt (Abb. 8.7).

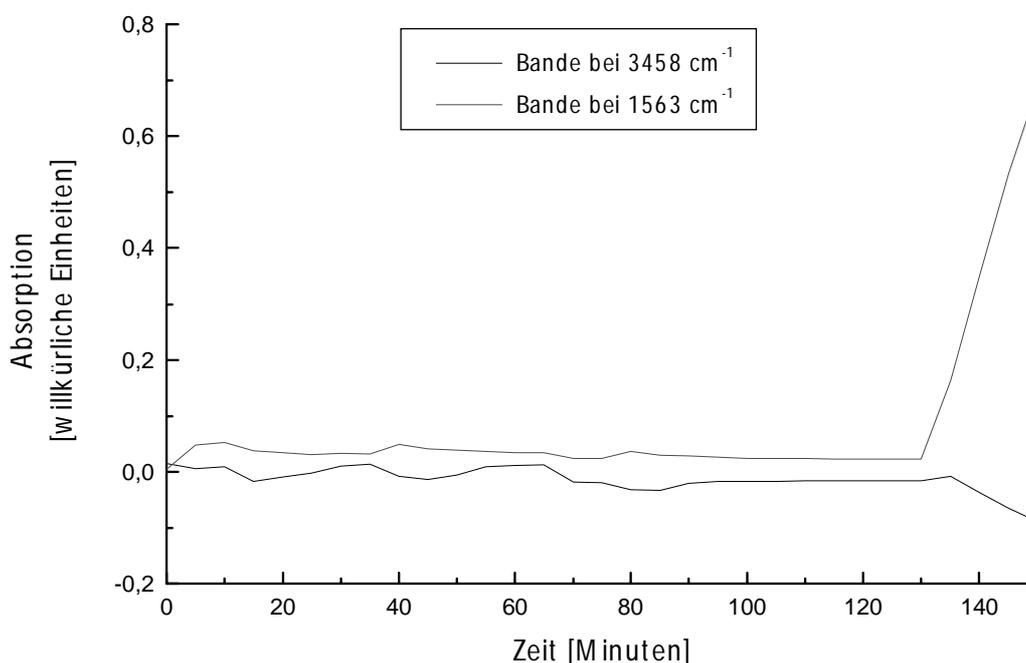


Abb. 8.7: Zeitlicher Verlauf der Banden bei 3458 und 1563 cm⁻¹ bei der **TMM**-Kondensation

Die Bandenverläufe demonstrieren das erwartete Resultat. Abnahme der OH-Streckschwingung einhergehend mit der Zunahme der Triazinschwingung ab 135 Minuten Reaktionsdauer.

Schließlich seien hier noch die ReaktionsIR-Spektren des sechsfach mit Methanol veretherten Hexamethylammelamin (**HMMM**) bei der Vernetzung vorgestellt (Abb. 8.8).

Der Hauptunterschied zum unveretherten Analogon liegt darin, daß im Bereich der OH-Streckschwingungen durch die Vernetzung keine Intensitätsabnahme erkennbar ist. Dies ist hier auch nicht zu erwarten, da die reaktiven Methylolgruppen mit Methanol verethert waren und daher im Harz nicht weniger OH-Gruppen vorliegen als in den Vorkondensaten. Das abgespaltene Methanol scheint sofort zu entweichen, was unter Berücksichtigung der hohen, mehr als 100 °C über dem Siedepunkt des Methanol liegenden, Reaktionstemperatur nicht auszuschließen ist.

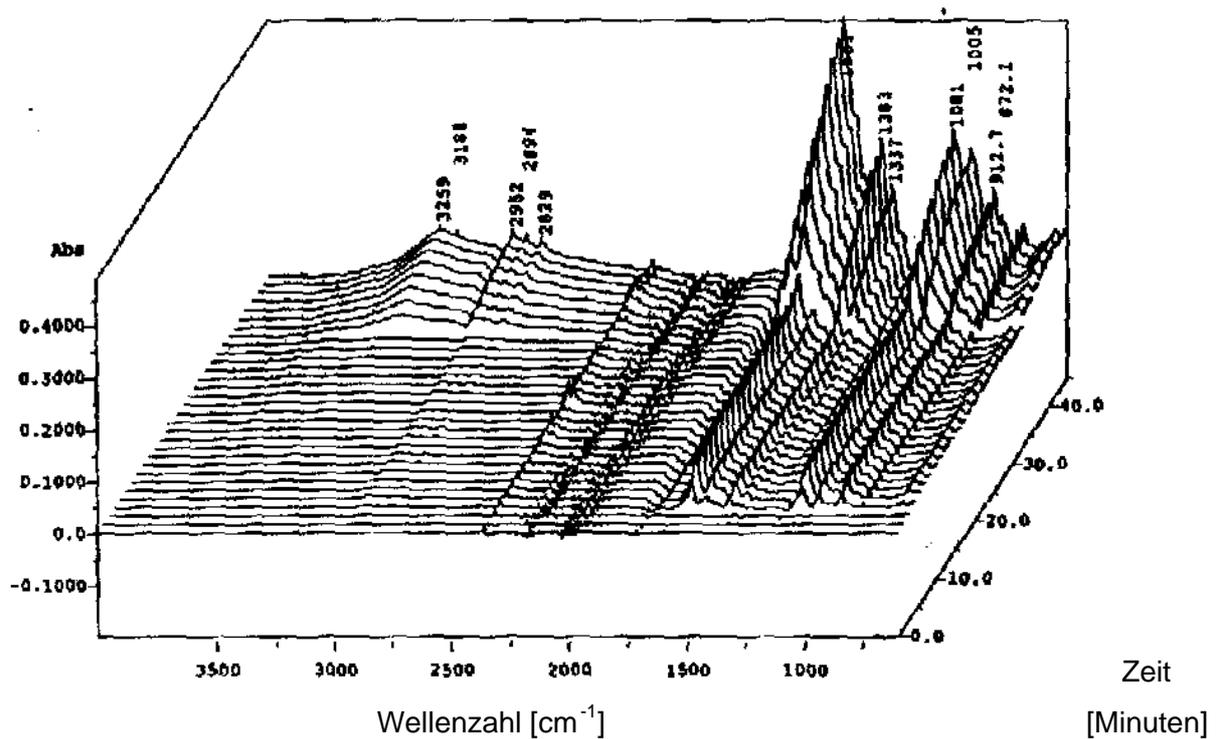


Abb. 8.8: ReaktionsIR-Spektren von **HMMM** bei 170 °C in Acetessigsäureethylester

8.3. Observation der Synthesen der Melaminfarbstoff-Monomere

Die Anwendung des ReactIR™-Spektrometers auf die einzelnen Syntheseschritte der Farbstoff-modifizierten Melaminharz-Vorkondensate läßt eine Steuerung der einzelnen Reaktionsstufen erwarten. Deshalb wird dargestellt, was bei der IR-Observation der Synthesestufen zu beachten ist, welche IR-Banden sich charakteristisch bei der Reaktion verändern, wie der Umsatz pro Zeit verläuft, und welchen Einfluß die Reaktionsparameter auf den Reaktionsverlauf ausüben.

8.3.1. Kopplung des Farbstoffes an den Triazinring

Dieser Reaktionsschritt hat zunächst die Löslichkeit der Farbstoffe zur Problematik. Die nicht sehr hohe Löslichkeit der Edukte, speziell der Farbstoffe, erfordert eine relativ große Menge an LM, d.h., diese Reaktionsstufe ist nur in stark verdünnten Lösungen ausführbar, wodurch die Absorptionsbanden der gelösten Stoffe nur gering sind. Die Anwendung des ReactIR™ erfordert eine sehr sorgfältige Analyse der Spektren, um die erwünschten Informationen zu extrahieren. Abb. 8.9 zeigt die Reaktions-IR-Spektren einer Lösung von 0,015 mol (2,76 g) Cyanurchlorid, 0,1 mol (3,14 g) **DR1** und 0,11 mol (1,33 g) Collidin als

Base in 100 g Aceton bei 55 °C. Es liegt somit eine etwa 3 %ige **DR1**-Lösung mit einem 1,5fachen Überschuß an **CYCL** vor.

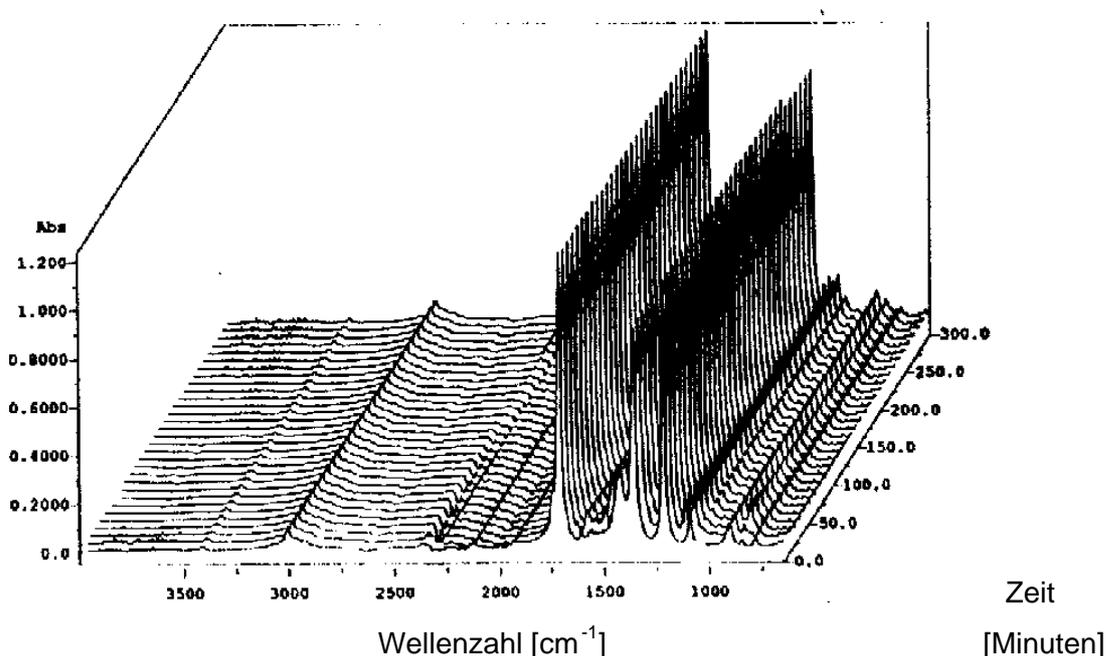


Abb. 8.9: Reaktions-IR-Spektren von Cyanurchlorid mit **DR1** in Aceton (0,1 molar) bei 55 °C

Die Spektren wurden in 10 minütigen Abständen akkumuliert. Spektrum 1 zeigt das Aceton nebst Collidin, Spektrum 2 das Aceton, Collidin und **DR1** und Spektrum 3 schließlich den kompletten Reaktionsansatz (Aceton, Collidin, **DR1** und **CYCL**). Bei isolierter Betrachtung der Spektren sind zunächst nur die starken Absorptionsbanden des Acetons erkennbar. Betrachtet man jedoch spezielle einzelne Abschnitte der Spektren, erkennt man auch noch schwächere Banden, die sich im Zusammenhang mit der Zugabe der einzelnen Komponenten gebildet haben. Dies ist vor allem im Bereich zwischen 1650 cm⁻¹ und 1500 cm⁻¹, dem Gebiet der aromatischen Schwingungen des **DR1** und den Triazinringschwingungen des **CYCL**, der Fall (Abb. 8.10).

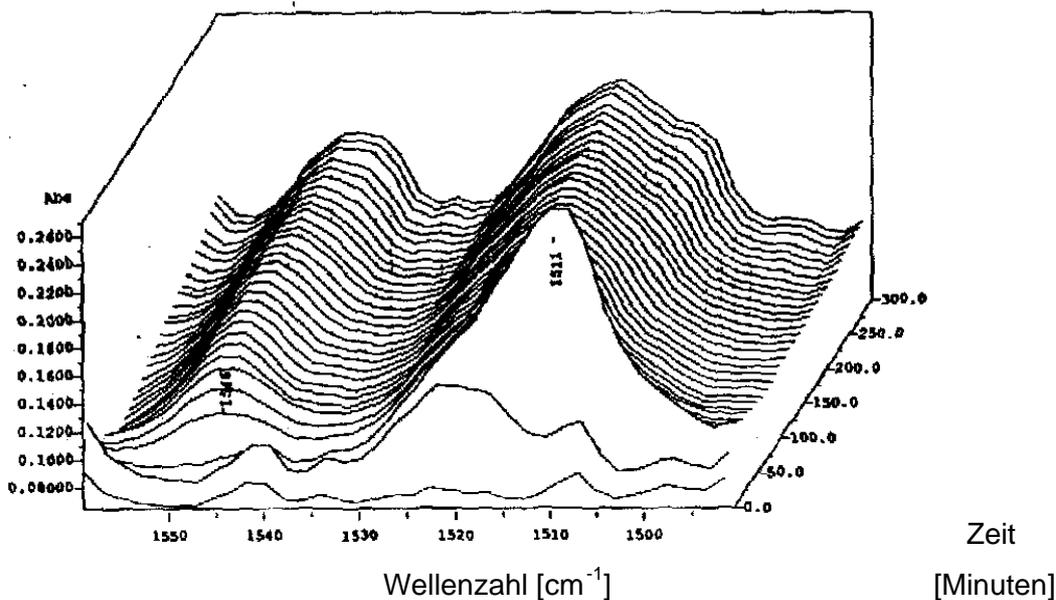


Abb. 8.10: Ausgewählter charakteristischer Bereich des Spektrums von Abb. 8.9

Hier ist z.B. erkennbar, daß die Bande bei 1511 cm^{-1} erst bei Spektrum 3 erscheint, und somit mit dem Cyanurchlorid korreliert sein muß. Die Bande bei 1546 cm^{-1} ist demgegenüber erst ab Spektrum 4 ersichtlich, ein klares Indiz für ein entstandenes Produkt. Die ReactIR™-Untersuchungen haben deutlich gezeigt, daß die Umsetzungen aller Reaktionsstufen (mit Ausnahme der Veretherung der Methylolmelamine) immer zu deutlichen Intensitätsänderung der Triazinschwingungsbanden zwischen 1500 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} führen. Am einfachsten ist dies damit zu erklären, daß andere Ringsubstituenten eine Masseveränderung mit sich bringen und deshalb auch die Schwingungsfrequenzen verändern.

Aus dem durch *Subtract* von Spektrum 31 und Spektrum 3 (Reaktionsstart) in Abb. 8.10. erhaltenen Differenzspektrum lassen sich einfach auch die weiteren typischen Schwingungsbanden entnehmen, die aufgrund der Umsetzung von **CYCL** mit **DR1** deutliche Intensitätsänderungen erfahren haben (Abb. 8.11):

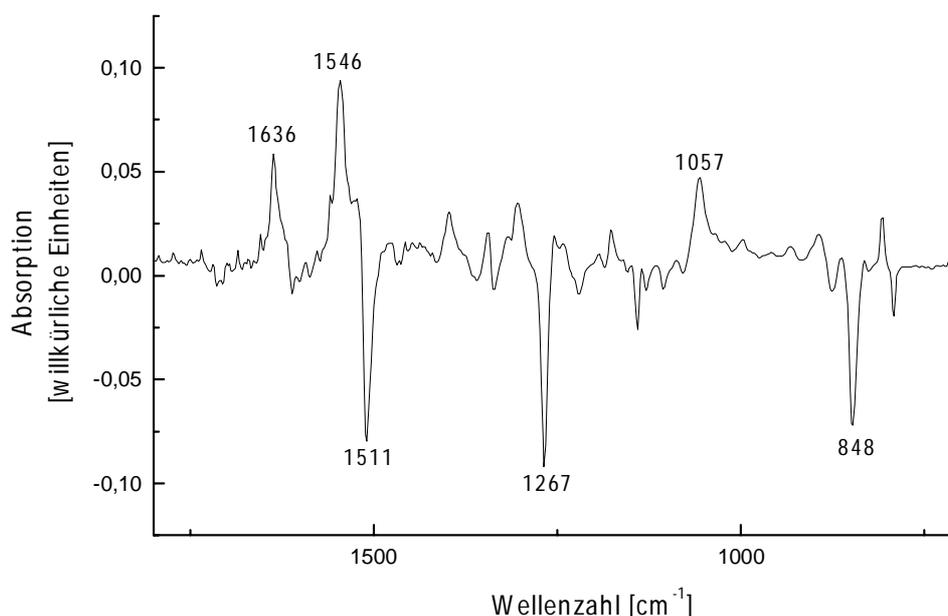


Abb. 8.11: Schwingungsbandenvariationen bei der Reaktion von **CYCL** mit **DR1** im Bereich unterhalb von 1800 cm^{-1} mittels *Subtract*

Weitere typische Banden, die eine klare Intensitätsveränderung im Spektrum von Abb. 8.10 erkennen lassen, liegen gemäß Abb. 8.11 bei 1636 , 1546 , 1057 cm^{-1} (in der Intensität zunehmende Banden) und bei 1511 , 1276 und 848 cm^{-1} (in der Intensität abnehmende Banden).

Zur Zuordnung dieser Banden siehe Tab. 8.1.

Die Betrachtung der reagierenden funktionellen Farbstoffgruppen erweist sich aus zwei Gesichtspunkten heraus weitaus problematischer:

Einerseits absorbieren die geeigneten LM häufig im Bereich der O-H- bzw. N-H-Streckschwingungen ($3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$), was eine Analyse der Bandenvariation erschwert (aber dennoch nicht unmöglich macht, angesichts des zur Verfügung stehenden *Subtract*-Modus). Dieses Problem wurde durch die Verwendung von Aceton oder Dioxan als LM umgangen, da diese in dem betreffenden Wellenzahlenbereich keine absorbierenden Gruppen aufweisen. Als Alternative hierzu bliebe noch das eingesetzte Lösungsmittel als *Background* zu wählen, wodurch es in den IR-Spektren nicht unmittelbar erscheint. Diese Methode hat aber wiederum das Entstehen von negativen Absorptionsbanden bei Zugabe der Reaktanden bzw. Katalysatoren zur Folge. Auch diese Erscheinung resultiert aus dem angesprochenen Verdünnungseffekt (Kap. 8.2). Aufgrund der hierdurch induzierten Problematik bei der Spektreninterpretation wurde auf diese Variante verzichtet.

Andererseits sind die Absorptionsschwingungen der reagierenden Farbstoffgruppen meist selbst nur wenig intensiv. So ist die O-H-Schwingung des **DR1** de facto auch im Einzelspektrum nicht erkennbar, da das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe äußerst fest gebunden ist, was sich durch das $^1\text{H-NMR}$ auch leicht belegen läßt (Triplett der scharfen O-H-Resonanz bei 4,83 ppm, zeigt eine Kopplung zu den beiden benachbarten Methylenwasserstoffen; dies ist nur möglich, da der OH-Wasserstoff aufgrund seiner festen Bindung keine Austauschprozesse mit dem LM eingehen kann).

Zur Verfolgung des Umsatzes bei der Reaktion **CYCL/DR1** wurden von den beiden Absorptionsbanden in Abb. 8.10 mit *Profile* der zeitliche Verlauf ermittelt (Abb. 8.12).

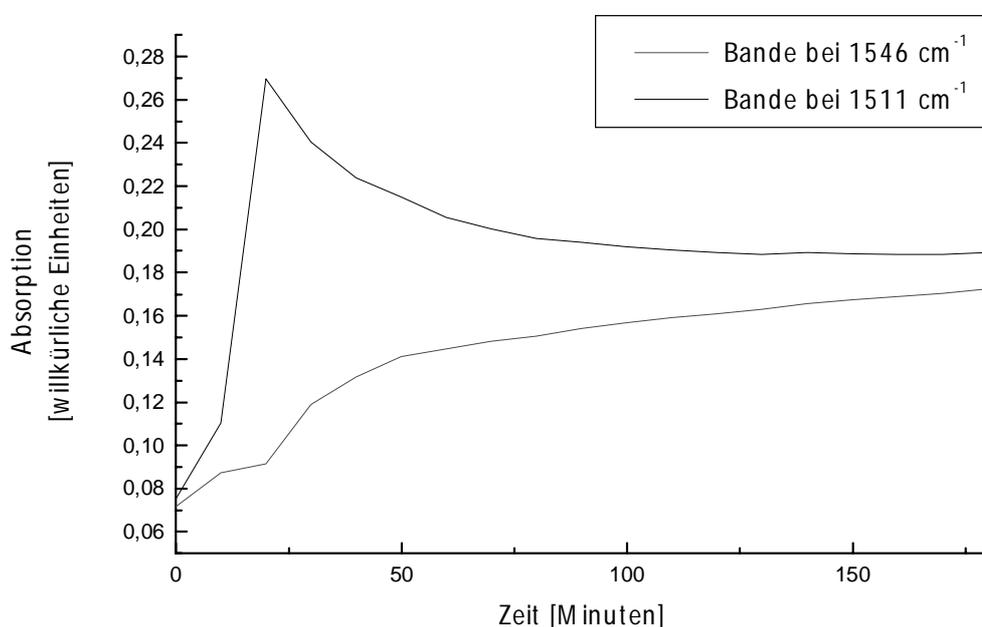


Abb. 8.12: Absorptions-Zeit-Verlauf der Banden bei 1511 und 1546 cm^{-1} von Abb. 8.10
(Molverhältnis **CYCL** : **DR1** = 1,5 : 1)

Setzt man in Anlehnung an das Lambert-Beer-Gesetz die Bandenintensitäten direkt proportional zur Konzentration der korrelierenden Spezies in der Lösung, lassen sich die Absorptions-Zeit-Kurven der Banden wie in Abb. 8.12. näherungsweise als Umsatz-Zeit-Verläufe betrachten.

Demnach ist Abb. 8.12 unmittelbar zu entnehmen, daß ab Spektrum 10 (was einer Reaktionszeit von 80 Minuten entspricht, da der Reaktionsstart durch Zugabe des **CYCL** erst ab Spektrum 3, und damit nach 20 Minuten, initiiert wurde) praktisch keine Intensitätsveränderungen der beiden Banden auftritt, und damit der Umsatz zu **CYCL/DR1** vollständig abgeschlossen sein muß. NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten diese Annahme.

Die Analyse der Bandenverläufe in den ReactIR™-Spektren erlaubt somit eine Umsatzkontrolle der Reaktion Cyanurchlorid-Azofarbstoff mit alkoholischen Gruppen.

Arbeitet man nicht mit Überschüssen von **CYCL** zur Reaktionsbeschleunigung, sondern setzt man ein äquimolares Verhältnis von **DR1** und **CYCL** ein, so dauert die Umsetzung entsprechend länger. So ist bei einem 1 : 1 Verhältnis von **CYCL** : **DR1** der Umsatz erst nach etwa 120 Minuten komplett abgelaufen, wie der Verlauf der Absorptions-Zeit-Kurven der Triazinbande bei 1511 cm^{-1} in Abb. 8.13 belegt.

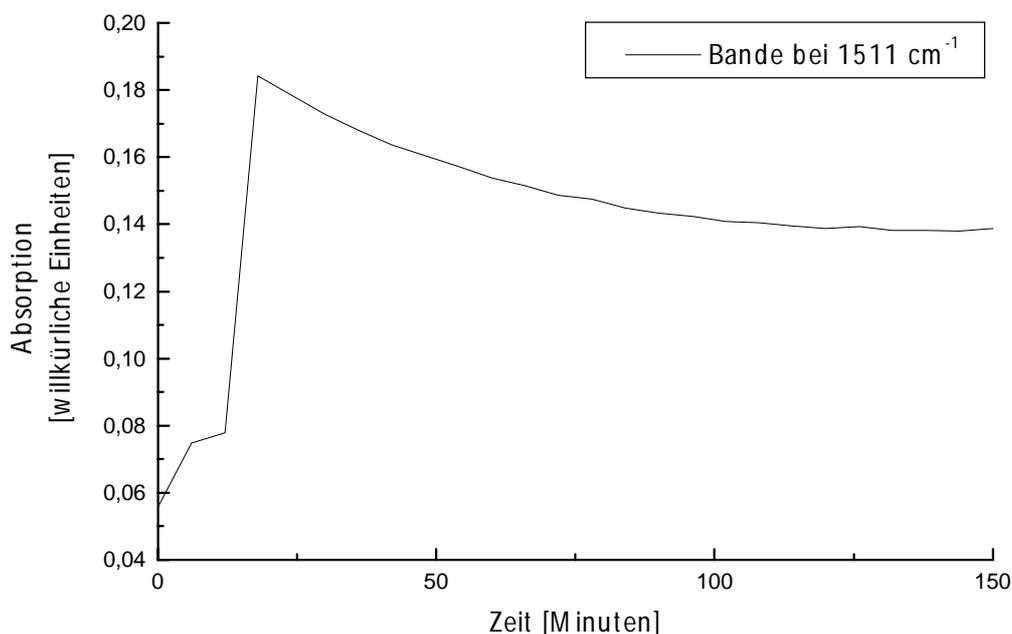


Abb. 8.13: Absorptions-Zeit-Verlauf der Bande bei 1511 cm^{-1} (Molverhältnis **CYCL** : **DR1** = 1 : 1)

Mit Hilfe dieser Methode wurden damit folgende Informationen über dieses System erhalten:

Bei konstanter Konzentration der anderen Komponenten führte eine Vervielfachung der Cyanurchloridkonzentration in etwa zu einer direkt proportionalen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Variation der Farbstoffkonzentrationen zeigte keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Diese Resultate belegen damit klar, daß die Deprotonierung der Hydroxygruppen durch die Base der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Umsetzung ist.

Temperaturerhöhungen beschleunigten den Umsatz; zu hohe Temperaturen ($T \geq 80\text{ °C}$) führten jedoch bei längerer Reaktionszeit ($t \geq 90\text{ Minuten}$) zur Mehrfachsubstitutionen des Cyanurchlorids durch den Azofarbstoff.

Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit in etwa 1. Ordnung bezüglich der Konzentrationen des Cyanurchlorides und 0. Ordnung bezüglich der Konzentration des alkoholischen Azofarbstoffes.

Aufgrund der relativ geringen Datenmenge soll an dieser Stelle auf die Postulierung einer Kinetik verzichtet werden. Die kurze Diskussion der Reaktionsbedingungen wird vielmehr als Beweis verstanden, wie einfach prinzipiell kinetische Daten mit der dargelegten Methode verfügbar gemacht werden können.

Anders als bei den Chromophoren mit alkoholischen Gruppen erscheint bei Aminofarbstoffen die Absorptionsbande der reaktiven Aminogruppe im IR-Spektrum. Damit kann bei diesen Systemen an Hand einer charakteristischen Farbstoffbande der Umsatz mit den Triazinen verfolgt werden. In Abb. 8.14 ist der Bandenverlauf der primären Aminogruppe (3365 cm^{-1}) von **DO3** bei der Umsetzung mit **CYCL** in Aceton bei $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargelegt. Die Spektren wurden im Abstand von 90 Sekunden aufgenommen. Die Spektren wurden dabei mit *Scale* zur besseren Veranschaulichung so angeordnet, daß das zeitlich zuerst genommene Spektrum ganz hinten, das letzte ganz vorne im Bild erscheint.

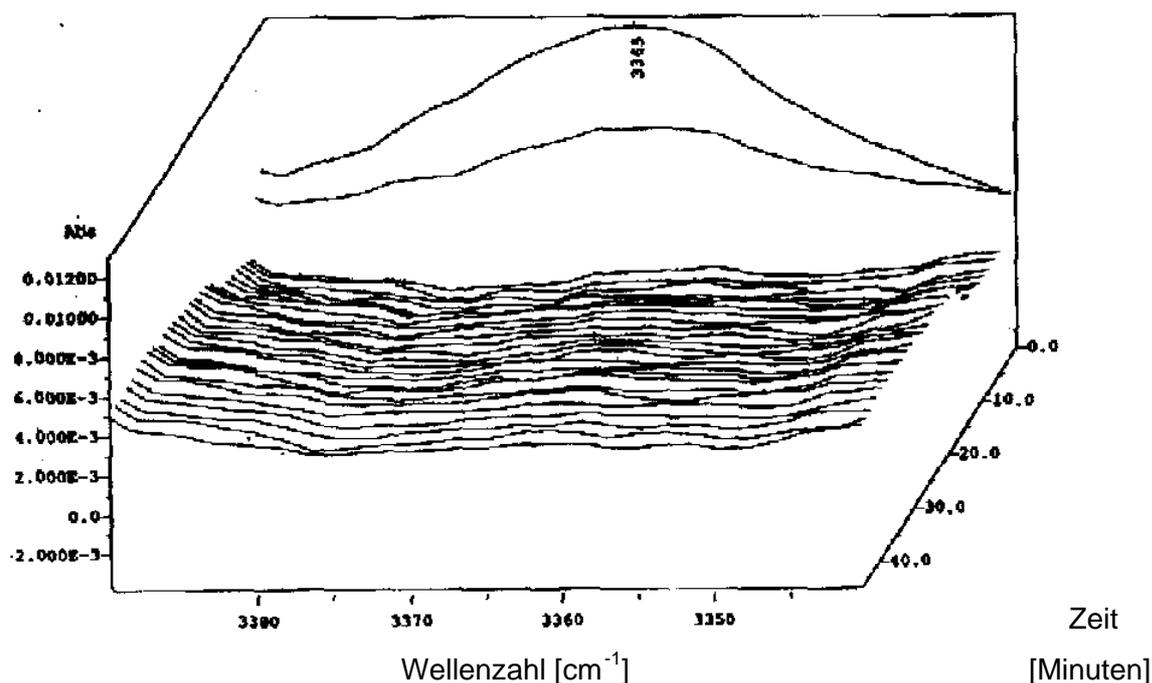


Abb. 8.14: Bandenverlauf der primären Aminogruppe von **DO3** bei der Umsetzung mit **CYCL** in einer 0,1 molaren Acetonlösung und $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ Reaktionstemperatur.

Das erste erkennbare Spektrum (Spektrum 2) zeigt die Aminobande des **DO3** bei 3365 cm^{-1} . Das darauffolgende wurde unmittelbar nach Zugabe des **CYCL** genommen. Bereits hier ist die Intensität der Bande schon deutlich geringer als 90 Sekunden zuvor. Weitere 90 Sekunden später ist die Aminobande quasi verschwunden, was belegt, daß sich das **DO3** bereits 3 Minuten nach Reaktionbeginn komplett umgesetzt hat.

Vergleicht man die Umsetzungsbedingungen hier mit denen beim **DR1** erkennt man die enormen Reaktivitätsunterschiede der unterschiedlichen Gruppen. Ist die Umsetzung des Cyanurchlorids mit dem **DR1** erst bei einer Temperatur von 55 °C und bei Verwendung eines Katalysators nach über 160 Minuten vollständig, so hat das **DO3** bereits nach 3 Minuten bei ungleich milderen Reaktionsbedingungen (3 °C, kein Katalysatorzusatz) komplett reagiert. Ähnliche Befunde liegen bei dem **DR19** auf der einen und dem **DB** auf der anderen Seite vor. Zwischen der Reaktivität dieser beiden Gruppen liegt die phenolischen Gruppe. So benötigt das 4-Trifluormethyl-4'-hydroxyazobenzol (**PhCF**) unter adäquaten Bedingungen wie das **DO3** 20 Minuten zur völligen Umsetzung. Die Phenole sind somit bezüglich ihrer Reaktivität den Aminogruppen weitaus ähnlicher als den alkoholischen Gruppen. Dementsprechend läßt sich bezüglich der Reaktivität der funktionellen Gruppen der Farbstoffe folgende Tendenz erkennen:

→→→Zunahme der Reaktivität der funktionellen Gruppen bezüglich des Cyanurchlorids→→→

Alkohol << Phenol < Amin

8.3.2. Umsetzung der Chlortriazinfarbstoffe mit Aminen

Von dem Cyanurchlorid ist bekannt, daß aufgrund der Abnahme der Reaktivität mit zunehmender Substitution durch Variation der Temperatur unterschiedliche Substitutionsgrade realisierbar sind.

Setzt man die Triazinfarbstoffe mit Ammoniak oder primären Aminen um, stellt sich neben der Frage nach der Reaktionsdauer in Abhängigkeit von den jeweiligen Reaktionsbedingungen die Frage nach der Möglichkeit, die beiden Chloratome am Triazin selektiv und stufenweise gegen das entsprechende Amin zu substituieren. Oder anders formuliert: Läßt sich diese Reaktion so steuern, daß bei Wunsch nur ein Chloratom gegen die entsprechende Aminogruppe ausgetauscht wird? In dem hier beschriebenen Experiment wurde versucht, durch Variation der Reaktionstemperatur erst das eine und dann das zweite Chloratom gegen das Amin auszutauschen. Dabei stand vor allem die Frage im Vordergrund, inwieweit das ReactIR™ in der Lage ist, Informationen über den Reaktionsverlauf zu liefern, wodurch dann eine gezieltere Steuerung des Reaktionsprozesses ermöglicht werden sollte.

In der hier beschriebenen Versuchsreihe wurde bei 0 °C eine 0,05 molare Lösung des Triazinfarbstoffes in Dioxan hergestellt. Hierzu wurde das Amin im Verhältnis 4:1, bezogen auf den Triazinfarbstoff, zugegeben. Vom Reaktionsansatz wurde ein IR-Spektrum aufgenommen und dann die Temperatur bis zur nächsten Akkumulation um 10 °C erhöht. Dies wurde solange wiederholt, bis das IR-Spektrum eine klare Veränderung bezüglich des Vorgängerspektrums erkennen ließ. Bei dieser Temperatur wurde der Ansatz gerührt, bis keine Änderungen im Spektrum mehr erkennbar waren. Darauf wurde die Temperatur wieder stufenweise um 10 °C erhöht, bis das IR-Spektrum erneut deutliche Veränderungen aufwies. Auch hier wurde der Ansatz gerührt bis keine erkennbare Variation der Bandenintensitäten mehr stattfand. Die IR-Spektren zeigen ein klares Resultat, wie Abb. 8.15 verdeutlicht, wo der Verlauf der Absorptionsbandenintensität und das zugehörige Absorptions-Zeit-Profil im typischen Triazinringschwingungsbereich bei 1509 cm⁻¹ festgehalten ist. Der Ausschnitt entstammt den IR-Spektren des Umsatzes einer 0,1 molaren Lösung von **CYCL/DR1** in Dioxan (Spektrum 1, T = 0 °C) mit Ethylamin (molares Verhältnis **CYCL/DR1**:Ethylamin = 4:1; Spektrum 2). Die IR-Spektrenaufnahmen erfolgten in fünfminütigen Abständen über einen Zeitraum von 150 Minuten.

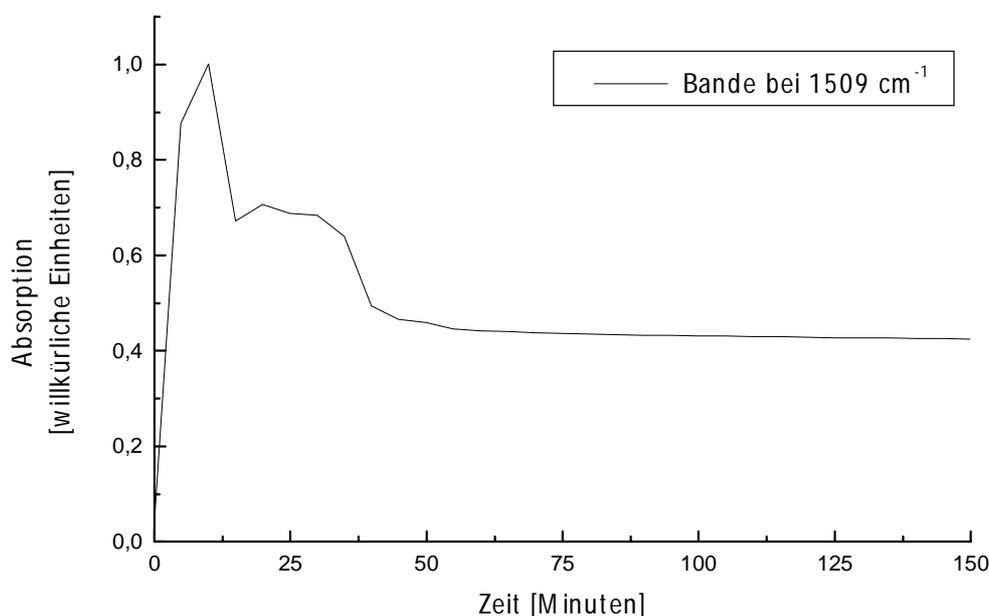


Abb. 8.15: Absorptions-Zeit-Verlauf der Triazinringschwingungsbande von **CYCL/DR1** bei 1509 cm⁻¹ während der Reaktion mit Ethylamin

Die erste deutliche Abnahme der Bandenabsorption ist bei Spektrum 4 (T = 30 °C) erkennbar. Die zweite Reaktionsstufe beginnt bei Spektrum 8 (T = 70 °C). Die Auswertung des Intensitäts-Zeit-Verlaufes ergibt ein eindeutiges Bild. Setzt man die

Absorptionsintensitäten der einzelnen Stufen miteinander in Beziehung ergibt sich, daß beide Schritte zu etwa gleich starken Intensitätsabnahmen geführt haben, also bezüglich der Aminosubstitution identisch sind. Daraus läßt sich folgern, daß bei 30 °C ausschließlich einfache und bei 70 °C nur zweifache Aminosubstitution stattgefunden hat. Per Elementaranalyse und ¹H-NMR-Spektroskopie konnte dieser Befund bestätigt werden. Weitere Absorptionsbanden, deren Intensität im Verlauf der Umsetzung deutliche Veränderungen zeigen, sind in Tab. 8.1 aufgelistet.

Der Einsatz von Propylamin als Reaktand unter adäquaten Reaktionsbedingungen zeigt ähnliche Resultate. Ammoniak, das gasförmig in den Reaktionsansatz eingeleitet werden muß und deshalb aufgrund seiner kontinuierlichen Zuführung eine Quantifizierung des ReactIR-Spektren kompliziert, substituiert erst bei 45 bzw. 90 °C an den Triazinring. Die für die Ammoniaksubstitution erforderliche höhere Aktivierungsenergie läßt sich mit der geringeren Basizität des Ammoniaks verglichen mit den der primären Amine leicht erklären. Für den Umsatz liegt ein annähernd proportionaler Zusammenhang zwischen Konzentration der Aminokomponente und der Reaktionsgeschwindigkeit vor.

Höhere Temperaturen beschleunigen die Substitution.

8.3.3. Addition des Aldehyden

Der Schritt vom reinen Farbstoff zum reaktiven Monomer wird durch die Addition von Aldehyden an den Triazinring vollzogen. Die Polyfunktionalität der Aminotriazine läßt erwarten, daß bis zu 4 Aldehydeinheiten (bei 2 NH₂-Substituenten) an das Triazin addiert werden können. Läßt sich dieser Additionsgrad nun auch durch Einsatz des ReactIR™ steuern?

Nach allen vorhandenen Informationen kann aus realistischer Sicht nicht erwartet werden, daß einzelne Additionsstufen separier- und erfaßbar sind. Es ist jedoch denkbar, daß sich der durchschnittliche Additionsgrad pro Triazinring durchaus beobachten und steuern läßt. Für die Versuchsgestaltung wurden 0,3 molare Lösungen der Triazinfarbstoffe in Dioxan hergestellt und diese Lösungen mit unterschiedlichen Mengen wäßriger 30 %iger Formaldehydlösung versetzt. Dadurch taucht zugleich auch das erste Hindernis für die Observation der Umsetzung auf. Durch die starke Absorption des Wassers im Bereich von 3330 - 3500 cm⁻¹ ist die Entstehung der Hydroxygruppen aufgrund der Aldehydaddition an das Triazin nur unzulänglich verfolgbar. Damit ist dieser Absorptionsbereich für die Umsatzkontrolle wenig geeignet. Weiterhin läßt sich im IR-Spektrum bei Zugabe der Formaldehydlösung keine Absorption im Bereich der aldehydischen C=O-Schwingungen (ca. 1700 cm⁻¹) erkennen. Die einzigen charakteristischen Formaldehydbanden liegen bei

1021 und 991 cm^{-1} (δ (C-H)), sind aber nicht sehr ausgeprägt. Somit bleibt nur die Verfolgung der Änderungen der Triazinbanden. Dort läßt sich auch eine Intensitätszu- bzw. abnahme im Laufe der Umsetzung feststellen. So entsteht eine besonders intensive Bande stets im näheren Bereich von 1500 cm^{-1} , wie Abb. 8.16 belegt.

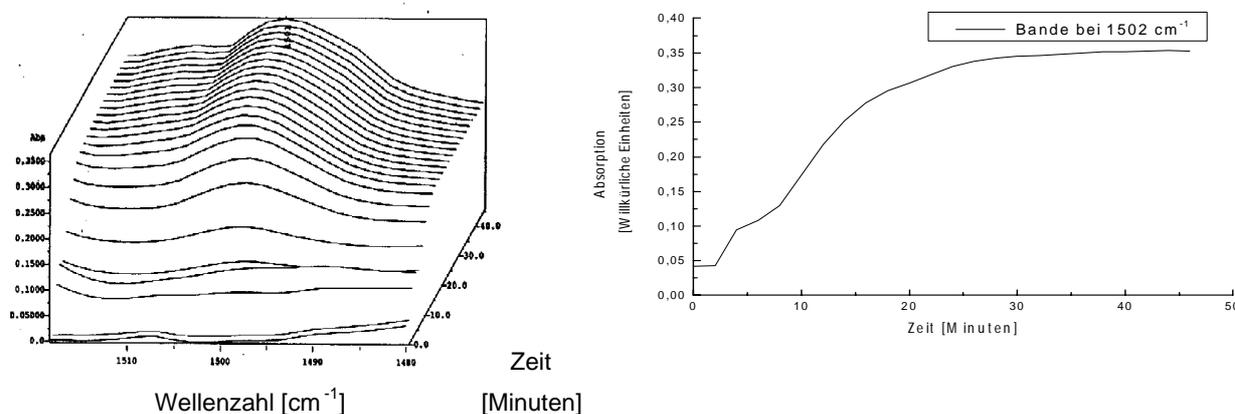


Abb. 8.16: Entstehung einer IR-Bande bei 1502 cm^{-1} im Verlauf der Umsetzung von **TR/DO3** mit Formaldehydlösung und zeitlicher Verlauf dieser Bande

Diese Bande entspringt der Umsetzung einer 0,3 molaren Lösung von **TR/DO3** in Dioxan bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem pH-Wert von 8 (Spektren 1 - 4) mit wäßriger Formaldehydlösung im molaren Verhältnis von 1 : 2,5. Von dem Ansatz wurden 46 Minuten alle 2 Minuten ein IR-Spektrum genommen, wobei die Reaktion erst bei Spektrum 5 (nach 8 Minuten) durch Zugabe des Formaldehyd gestartet wurde. Aus dem Bandenprofil in Abb. 8.14 läßt sich entnehmen, daß die Umsetzung bereits nach 10 Minuten zu über 80 % abgelaufen ist (Bandenintensität unmittelbar nach Formaldehydzugabe: 0,10 Einheiten; Bandenintensität nach 10 Minuten des Umsatzes: 0,32 Einheiten; Bandenintensität nach 38 Minuten Umsatz: 0,36 Einheiten). Rührt man den Ansatz deutlich länger als 40 Minuten, so tritt eine Intensitätsabnahme auf, ein Indiz für die beginnende Kondensation der Methylolgruppen. Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums ergab, daß sich im Mittel jedoch nicht 3 Formaldehydeinheiten pro Triazinring addiert haben, sondern nur 2,1. Es fand somit keine vollständige Umsetzung des Formaldehyds statt. Höhere Mengen an eingesetzten Formaldehyd brachten bei allen Versuchen noch geringere Formylierungsgrade. Die maximale Anzahl an addierten Methylolgruppen pro Triazinfarbstoff konnte mit einem Formaldehyd-Triazinverhältnis von 2,25 : 1 realisiert werden. Hierbei betrug der Formylierungsgrad 2,2, wie den Integralen der jeweiligen ^1H -Resonanzen entnommen werden konnte. Deutliche pH-Wert-Erhöhungen führten zu keiner Umsetzung, Erniedrigungen rasch zu Kondensationsreaktionen.

Einfacher ist die Umsetzung mit höheren Aldehyden auswertbar. Zum einen können diese als Reinstoff, und nicht als wässrige Lösung, eingesetzt werden, was den OH-Schwingungsbereich, der die Bildung der OH-Gruppen der Methylole anzeigt, zugänglich macht. Zum anderen weisen diese die typische Aldehydbanden im Bereich um 1700 cm^{-1} auf. Abb. 8.17 verdeutlicht den Verlauf der C=O-Schwingungsbande von Propanal bei 1733 cm^{-1} während der Umsetzung mit **TR/DR1** in Dioxan bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese nimmt die ersten 100 Minuten ab, um dann wieder anzusteigen, ein Indiz für die Abspaltung von bereits addiertem Propanal.

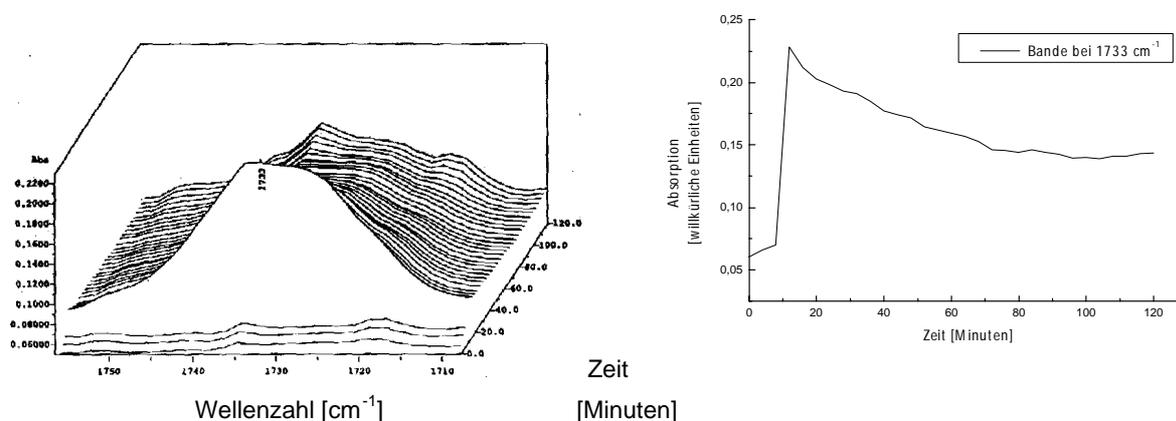


Abb. 8.17: C=O-Schwingungsbande von Propanal bei 1733 cm^{-1} und entsprechende Absorptions-Zeit-Kurve bei der Umsetzung mit **TR/DR1**

Aus dem Verlauf der C=O-Bande lässt sich bei bekannter molarer Menge des eingesetzten Triazins und des hinzugegebenen Propionaldehyds der mittlere Additionsgrad leicht berechnen.

Im Ansatz befanden sich 0,01 mol Triazinfarbstoff, zu dem 0,03 mol Propanal (2,2 ml) hinzugegeben wurden. Bei Zugabe des Propanal (Spektrum 4, 12 Minuten) stieg die Absorptionsintensität bei 1733 cm^{-1} um ca. 0,16 Einheiten (0,23-0,07). Nach weiteren 90 Minuten betrug die Bandenintensität dort nur noch 0,14 Einheiten und hat somit um 0,09 Einheiten abgenommen. Das Propanal ist somit zu 56,25 % ($0,09/0,16$) verbraucht. 56,25 % von ursprünglich 0,03 mol entspricht einem Verbrauch von 0,017 mol und damit von durchschnittlich 1,7 Einheiten pro Triazin. Die Auswertung der Resonanzen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigte den Befund. Dort spiegelten die jeweiligen Integrale ein Verhältnis von 1,6 Propyleinheiten pro Triazin wider. Geht man von der Exaktheit der $^1\text{H-NMR}$ -Integrale aus, weicht das Ergebnis, das die Auswertung des IR-Bandenverlaufs bei 1733 cm^{-1} lieferte, um weniger als 10 % (genau: 6 %) vom tatsächlichen Additionsgrad ab. Untersuchungen mit anderen Triazinfarbstoffen lieferten ähnliche Resultate. Aus den aldehydischen Schwingungsbanden lässt sich somit der durchschnittliche Grad an addiertem Propanal pro

Triazin mit relativ hoher Genauigkeit auf einfache Weise ermitteln. Ähnliche Ergebnisse wurde bei der Verwendung von Acetaldehyd erhalten. Hier lag die charakteristische C=O-Bande des Acetaldehyd bei 1727 cm^{-1} .

Weitere Bandenverläufe sind in Tab. 8.1 festgehalten.

8.3.4. Veretherung

Der letzte Syntheseschritt hin zum einsetzbaren Melaminfarbstoff-Monomer besteht in der Veretherung der Methylolgruppen. Diese Etherbildung läßt sich mit Hilfe des ReactIR™ recht gut observieren. Ausgehend von der Prämisse, daß diese Umsetzung mit Abnahmen von O-H-Streckschwingungen, des eingesetzten Alkohols einerseits und der Methylolgruppen andererseits, begleitet sein dürfte, ist eine Konzentration auf den entsprechenden Wellenzahlenbereich naheliegend. Die Veretherung wird so geführt, daß zu einer Lösung aus Butanol oder Methanol die Melaminfarbstoff-Methylole hinzugegeben werden und daß mittels 1 N HCl-Lösung ein pH-Wert zwischen 5 und 6 eingestellt wird. Wie bereits erwähnt (Kap. 6.4.1), ist es aufgrund der schlechten Löslichkeit der Methylole im alkoholischen LM vorteilhaft, die Methylole unmittelbar nach ihrer Formylierung in-Situ hinzuzugeben. Hierdurch ist die O-H-Absorption zwar vornehmlich auf das Wasser der Formalinlösung zurückzuführen, eine Absorptionsabnahme dieser Bande während der Veretherung läßt sich aber dennoch kontrastieren. Sämtliche IR-Spektrenaufnahmen wurden so geführt, daß die ersten beiden IR-Spektren den reinen Alkohol zeigen, während unmittelbar vor der Akkumulation des 3. Spektrums die Methylole in Lösung hinzugegeben und der pH-Wert auf 5 eingestellt wurde, was die Veretherung initiierte. In Abb. 8.18 ist der O-H-Streckschwingungsbandenbereich der Umsetzung von Butanol (Spektren 1 und 2) mit **TR/DB/F₂** in Dioxan (Zugabe ab Spektrum 3) festgehalten, wobei zur Verbesserung der Anschauung die Zeitachse per *Scale* umgedreht ist.

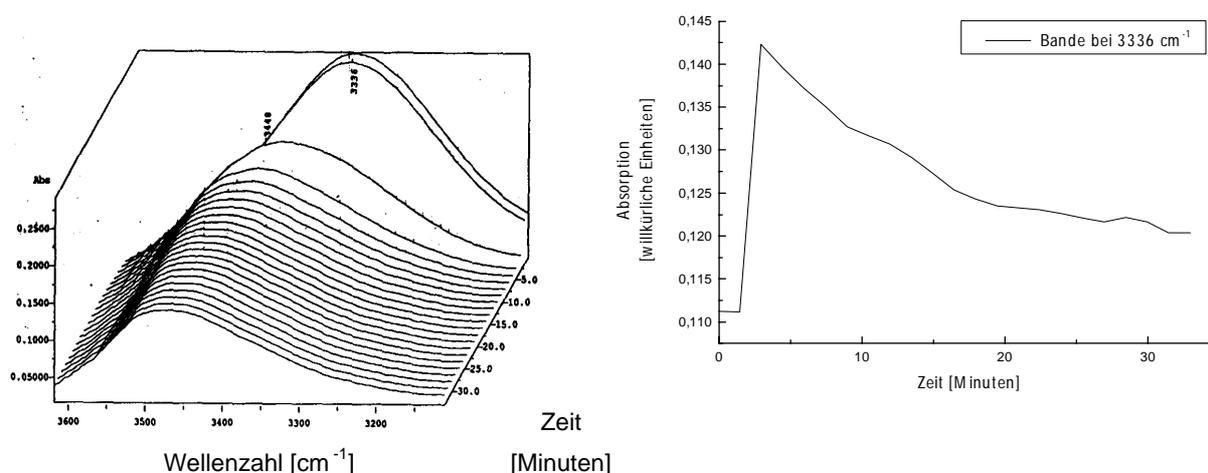


Abb. 8.18: O-H-Streckschwingungsbandenbereich der Umsetzung von **TR/DB/F₂** mit Butanol zu **TR/DB/F₂/Bu₂** und die entsprechende Absorptions-Zeit-Kurve der Absorptionsbande

Das Maximum der O-H-Absorption des Butanol liegt bei 3336 cm^{-1} (Spektrum 1 und 2). Das Absorptions-Zeit-Profil legt dar, daß die Intensitätsänderung dieser Bande, induziert durch den Butanolverbrauch der Veretherung, fast ausschließlich in den ersten 10 Minuten nach Reaktionsstart (Spektrum 3) abläuft. Die Quantifizierung der Umsetzung erweist sich als recht simpel. Ausgangspunkt ist die Intensität der O-H-Bande des Butanols. Diese liegt zunächst bei 0,29 Absorptionseinheiten und fällt durch Zugabe der Methylol-Lösung dann schlagartig um 0,13 Absorptionseinheiten (Verdünnungseffekt!) auf 0,16 Einheiten ab. Ausgangspunkt für die Quantifizierung der Reaktion ist damit die Intensitätsmarke von 0,16 Einheiten.

Diese 0,16 Einheiten entsprechen 5 ml bzw. 0,055 mol Butanol. Nach dem kompletten Ende der Veretherung beträgt die Absorptionsintensität der butanolischen O-H-Gruppen noch 0,09 Einheiten, d.h. es wurden 0,024 mol Butanol (= 0,07 Einheiten) verbraucht. Die zugegebene Lösung der Farbstoff-Methylole enthielt 0,01 mol Triazinfarbstoff, die im Mittel 2,0 Einheiten Formaldehyd gebunden hatten ($^1\text{H-NMR}$). Dementsprechend lagen im Reaktionsgemische 0,02 mol veretherbare Methylole vor. Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine unverethereten Methylole mehr erkennbar waren, paßt auch hier der untersuchte Bandenverlauf der umgesetzten funktionellen Gruppen recht gut, wenn man berücksichtigt, daß ein relativer Fehler von +/- 10% ein durchaus respektable Wert zur Abschätzung des Veretherungsgrades darstellt. Die Verfolgung der Veretherung mit Methanol bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen wie beim Umsatz mit Butanol lieferte im React-IR vergleichbare Resultate. Die charakteristisch abnehmende O-H-Bande des

kondensierenden Methanols liegt bei 3321 cm^{-1} . Weitere charakteristische Banden der Umsetzung sind in Tab. 8.1 dargelegt.

Die Verwendung höherer Alkoholkonzentrationen hatte praktisch keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, was belegt, daß die katalysierenden Säureprotonen die Methylole und nicht die Hydroxygruppen der Alkoholkomponente protonieren.

Deutlich niedrigere Konzentrationen führten ebenso wie stärker saure Reaktionsbedingungen und höhere Temperaturen zu aus der Lösung ausfallenden unlöslichen Oligomer- und Polymerstrukturen. Bei stärker basischen Bedingungen war keine Veretherung erkennbar.

8.3.5. Umsetzung von Cyanurchlorid mit DR19

Die IR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von Cyanurchlorid mit **DR19** lieferte ein interessantes Bild. Hierbei tritt das Phänomen auf, daß das **DR19** zwei reaktionsfähige Hydroxygruppen besitzt. Die Analyse der IR-Banden ergab, daß bei einer Umsetzung mit **DR19** das Cyanurchlorid aufgrund seiner abnehmenden Reaktionsfähigkeit mit zunehmendem Substitutionsgrad zuerst monosubstituiert. Die entstandenen Triazinfarbstoffe weisen aber noch eine reaktive alkoholische Gruppe auf, die nach einer Weile ebenfalls an einen weiteren Triazinfarbstoff substituiert wird. Dabei bilden sich schwerlösliche Oligomere und Polymere, die aus der Lösung ausfallen. In den ReactIR™-Spektren werden diese zwei unterschiedlichen Vorgänge speziell an der Bande der Triazinringschwingung bei 1509 cm^{-1} sichtbar (Abb. 8.19).

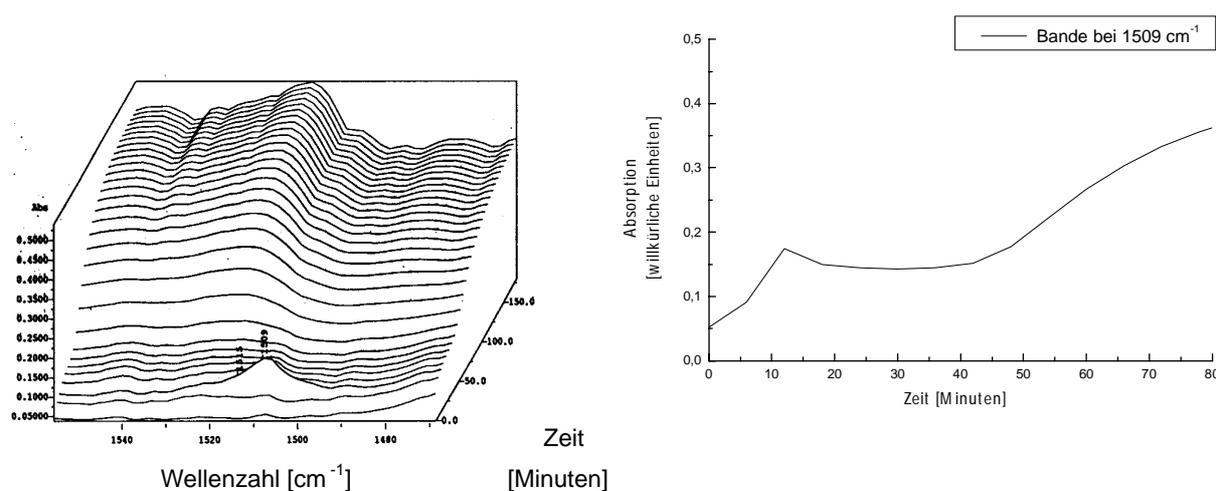


Abb. 8.19: IR-Bandenverlauf der Triazinschwingung bei 1509 cm^{-1} während der Umsetzung einer 0,1 molaren Lösung von Cyanurchlorid mit **DR19** in Dioxan bei $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ und mit Collidin als Base sowie Ausschnitt aus dem Absorptionsintensität-Zeit-Profil.

Das Cyanurchlorid wurde bei Spektrum 3 (nach 12 Minuten) in den Ansatz gegeben. Man erkennt, daß die Bandensintensität während der nächsten Spektren zunächst deutlich abnimmt und dann nach ca. einer halben Stunde wieder stark ansteigt. Der Bandenverlauf läßt sich mit der Erkenntnis in Einklang bringen, daß zunächst jede Farbstoffeinheit mit einem Triazinring reagiert, die dann zu höhermolekularen, aus der Lösung ausfallenden Produkten kondensieren, und damit eine enorme Zunahme der Absorptionsintensitäten verursachen. Das IR-Spektrum spiegelt also sowohl die Monomer- als auch die Oligomer-/Polymerbildung wider.

Der Bandenverlauf läßt bei Zugabe des Cyanurchlorids (Spektrum 3; 12 Minuten) einen ungefähren Anstieg der Bandenintensität von 0,09 auf 0,175, also um 0,085 Einheiten, erkennen. Bevor die Bande nach 30 Minuten wieder an Intensität infolge der einsetzenden Oligokondensation zunimmt liegt die Absorption bei 0,145 Einheiten, was einer Abnahme von 0,03 Einheiten gleichkommt. Die Bande hat somit um 35,3% ($0,03/0,085$) im Vergleich zum Ursprungsniveau abgenommen. Bedenkt man, daß an jedem Cyanurchlorid 3 Chloratome fixiert sind und daß bei einer Einfachsubstitution nur eines dieser Atome verschwindet, so läßt diese auch nur eine Abnahme der betreffenden Bande um ein Drittel erwarten. Somit zeigt die Auswertung der Bandenintensitätsänderung bei 1509 cm^{-1} innerhalb eines kleinen Fehlerbereiches das erwartete Resultat, nämlich die komplette Monosubstitution des Farbstoffes an das Triazin.

Es sei angemerkt, daß die Anwendung der im Gerät enthaltenen Softwareprogramme wie QuantIR™ und ConclIRT™ zur quantitativen Auswertung der ReactIR™-Spektren zum einen mit einer Fülle aufwendiger Eichungen verbunden ist (QuantIR™) und zum anderen weniger gute Ergebnisse lieferte (ConclIRT™) als die hier dargestellte einfach durchführbare Analyse der reaktionsspezifischen Absorptionsbandenintensitäten.

8.4. Ergebnisse der Untersuchungen der Synthesen mit dem ReactIR[®]

Die dargestellten Anwendungsmöglichkeiten der online-IR-Spektroskopie zur Reaktionsanalytik der einzelnen Syntheseschritte bei der Darstellung von Melaminfarbstoff-Monomeren hat die gute Eignung der Methode hierfür bewiesen. Es wurden bei jeder Synthesestufe die einzelnen charakteristischen Banden herausgearbeitet, die infolge der Umsetzung deutlichen Intensitäts-änderungen unterliegen (Tab. 8.1). Weiterhin wurden anhand der Zeitverläufe dieser Absorptionsbanden die Geschwindigkeiten der Umsätze festgestellt. Durch gezielte Variation der Reaktionsparameter konnten halbquantitative Aussagen über den Einfluß verschiedener Parameter auf die Reaktionsablauf und auf die Reaktionsgeschwindigkeit getroffen werden (Tab. 8.2).

Synthesestufe Nr.): Umsetzung von/mit	Abnahme der Bandenintensität bei [cm ⁻¹] (Zuordnung)	Zunahme der Bandenintensität bei [cm ⁻¹] (Zuordnung)
1) Cyanurchlorid/Azofarbstoff	1511: ν (- <u>Cl</u> C=N-) -Triazin 1257: ν (- <u>Cl</u> -C=N-) -Triazin 848: Triazinschwingung {3330-3365: $\nu_{\text{sy/as}}$ (N-H) bei Aminoazofarbstoffen}	1546: ν (-CCl=N-) - Triazin 1636: ν (-CCl=N-) - Triazin 1057: ν (- <u>Cl</u> -C=N-) - Triazin
2) Triazinfarbstoff/Amin	1546: ν (- <u>Cl</u> C=N-) - Triazin 1636: ν (- <u>Cl</u> C=N-) - Triazin 3320-3360: $\nu_{\text{sy/as}}$ (N-H)	1609: ν (-C=N-) - Triazin 1636: ν (-C=N-) - Triazin 3360-3400: $\nu_{\text{sy/as}}$ (N-H)
3) Melaminfarbstoff/Aldehyd	1039: ν (H-C=O) - Formalin 1727: ν (C=O) - Ethanal 1733: ν (C=O) - Propanal	1559: ν (-C=N-) - Triazin 1111: ν (- <u>C</u> -OH) 2965, 2850: $\nu_{\text{sy/as}}$ (-C-H)
4) Melaminfarbstoffmethylol/ Alkohol	3420 - 3320: ν (-O-H) 2980-2830: $\nu_{\text{sy/as}}$ (-C-H) 1353: δ (O-H)	1176: ν_{as} (- <u>C</u> -O-C) 2980-2830: $\nu_{\text{sy/as}}$ (-C-H)
5) Polykondensation		starke Zunahme aller Bandenabsorptionsintensit äten

Tab. 8.1: Charakteristische Bandenzunahmen- und -abnahmen bei der Synthese der organolöslichen Melaminfarbstoff-Monomere; geordnet nach abnehmender relativer Intensität der Bandenveränderung; geschätzter Fehlerbereich der Banden infolge LM-, Temperatureinflüsse etc.: +/- 5 cm⁻¹

Synthesestufe Nr.): Umsetzung von/mit	Einflüsse auf Reaktion und Reaktionsgeschwindigkeit:
1) Cyanurchlorid/Azofarbstoff	→ Reaktionsgeschwindigkeit annähernd 1. Ordnung bezüglich der Konzentration des Cyanurchlorids → Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration der reaktiven Azogruppen → Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Temperatur; Problem bei zu hohen Temperaturen: Mehrfachsubstitution

	<p>des CYCL</p> <p>→ Aminoazofarbstoffe und auch Azophenole ungleich reaktiver als alkoholische Farbstoffe</p>
2) Triazinfarbstoff/Amin	<p>→ Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur der Konzentration desamins</p> <p>→ Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Temperatur</p>
3) Melaminfarbstoff/Aldehyd	<p>→ höchster Additionsgrad an Aldehyden bei Molverhältnissen von 2 - 2,5 : 1 bezogen auf die Triazinkomponente; geringere und höhere Molverhältnisse des Aldehyden führen zu geringeren Additionsgraden</p> <p>→ pH-Optimum zwischen 8 und 9,5 (geringerer pH-Wert: Oligomerbildung; höherer pH-Wert: keine Aldehydaddition)</p> <p>→ Temperaturoptimum zwischen 75 und 90 °C (geringere Temperatur: keine Reaktion; höhere Temperatur: Oligomerbildung)</p>
4) Melaminfarbstoffmethylol/Alkohol	<p>→ Reaktionsgeschwindigkeit 0. Ordnung bezüglich der Konzentration des Alkohols; große Überschüsse an Alkohol notwendig zum Abblocken von Oligomerbildungen</p> <p>→ optimaler pH-Wert von 5 bis 6 (geringerer pH-Wert: Oligomerbildung; höherer pH-Wert: Keine Veretherung)</p> <p>→ Temperaturoptimum von 50 bis 70 °C (geringere Temperatur: unvollständige Reaktion; höhere Temperatur: Oligomerbildung)</p>

Tab. 8.2: Aufgrund der Absorptionsbandenanalysen erhaltene Resultate bezüglich der Einflüsse von Reaktandenkonzentration, des pH-Wertes und der Temperatur auf den Reaktionsverlauf