

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 34 (1961)
Heft: III

Artikel: Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung auf das Kernresonanzspektrum von Phenolen
Autor: Gränacher, Iris
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113177>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 22.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung auf das Kernresonanzspektrum von Phenolen

von Iris Gränacher

Physikalisches Institut der Universität Basel

(4. I. 1961)

Summary. High resolution nuclear magnetic resonance spectra of the OH-hydrogen and the ring-hydrogen nuclei of phenols have been observed in a large number of solvents.

In the first part of this paper the chemical shifts of the hydrogen-bonded hydroxyl-proton of phenol are correlated with the corresponding shifts of the infrared absorption band. It is shown that there exists a linear correlation, which can be used to derive the H-bond energies from the potentialfunction of LIPPINCOTT and SCHRÖDER.

Moreover we have tried to calculate the observed shifts of the H-bonded hydroxyl-proton in the electrostatic and magnetic field of the acceptor molecule using the model of H-bonding proposed by PAOLONI.

In the second part the spectra of the ring-hydrogen nuclei of para- and ortho-substituted phenols are investigated. H-bonding produces remarkable shifts in the spectra of the aromatic ring of phenols. The spreading of a perturbation of the OH-group throughout the whole molecule, which participates in the H-bond, is discussed.

I. TEIL

1. Einleitung

1.1 Problemstellung

Die H-Brückenbindung ist in der anorganischen und organischen Chemie relativ häufig. Neben Infrarotspektroskopie und thermochemischen Messungen ist in den letzten Jahren auch die Kernresonanzspektroskopie als ergänzendes Hilfsmittel zum Studium der H-Brückenbindung in Flüssigkeiten herangezogen worden¹⁻¹⁰).

Über die Natur der Wechselwirkungen, über die Elektronenstruktur und insbesondere über das Verhältnis zwischen Coulomb- und Austauschkräften in H-Brücken ist zurzeit noch wenig bekannt¹¹⁻¹⁹).

Die Faktoren, die bei der H-Bindung auf die magnetische Abschirmung des Brückenprotons einwirken, sind sehr zahlreich und ihre relativen Beiträge zur chemischen Verschiebung noch wenig erforscht.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziele, im speziellen Fall der H-Brücken zwischen Phenolen und verschiedenen Lösungsmittelmolekülen Beziehungen zwischen der chemischen Verschiebung des Brückenprotons und charakteristischen Größen der H-Bindung aufzuzeigen und weitere Anhaltspunkte über deren Elektronenstruktur zu vermitteln.

1.2 Die Wasserstoffbrücke

Eine H-Brücke tritt immer dann auf, wenn eine Proton-Donator-Gruppe X-H mit einer Proton-Akzeptor-Gruppe Y zusammentrifft.



Zu den Proton-Donator-Gruppen gehört zum Beispiel die OH-Gruppe von Phenol. Akzeptorwirkung besitzen die Atome N, O, F, Cl. Gehören X und Y zum gleichen Molekül, so spricht man von einer intramolekularen, andernfalls von einer intermolekularen H-Brücke. Bei schwachen Brücken in Flüssigkeiten (Bindungsenergie $E < 10 \text{ kcal/mol}$), für die der Abstand zwischen X und Y rund 3 Å beträgt, liegt das Brückenwasserstoffatom näher beim Atom X. Die Annäherung des Akzeptors bedingt eine Aufweitung der OH-Bindung und eine Verminderung der Dissoziationsenergie des Protons.

Im Infrarotspektrum beobachtet man eine Abnahme der Absorptionsfrequenz sowie eine Verbreiterung und Zunahme der integralen Intensität der OH-Schwingungsbande.

Im Kernresonanzspektrum äußert sich die Bildung einer H-Brücke durch eine chemische Verschiebung der OH-Resonanz nach kleinerem Feld, im Sinne schwächerer Abschirmung. Infolge der kleinen Bindungsenergie wechseln die Donatormoleküle häufig ihre Partner, deshalb entspricht die Lage der beobachteten OH-Resonanz dem über alle möglichen Konfigurationen gemittelten Zustand. Diese Linie erscheint im Schwerpunkt der Resonanzen des gebundenen und des freien Moleküls, sofern die Aufenthaltsdauer τ in beiden Zuständen wesentlich kleiner ist als der reziproke Frequenzabstand $(\Delta\nu)^{-1}$ ihrer Resonanzen:

$$\tau \ll \frac{\sqrt{2}}{\Delta\nu}.$$

1.3 Theorien über die Wasserstoff-Brückenbindung

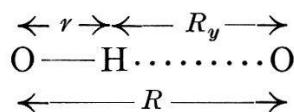
Die Theorie der H-Brücke hat sehr verschiedenartige Behandlungen erfahren. Wir wollen einen kurzen Überblick geben über die von uns benützten Theorien¹⁵⁻¹⁸⁾.

LIPPINCOTT und SCHRÖDER¹⁷⁾ beschreiben die charakteristischen Größen mit Hilfe eines Potentials, das durch wenige Parameter den experimentellen Befunden angepasst wird. Da diese Betrachtungsweise direkt den von uns gewünschten Zusammenhang zwischen Infrarotfrequenz-Verschiebung und Bindungslänge liefert und ebenso die Bindungsenergie in Abhängigkeit der Bindungslänge angibt, benutzen wir diese Behandlung des Problems, obwohl damit der Mechanismus der H-Bindung nicht erklärt werden kann.

Die Bindungsenergie E einer H-Brücke ist die Differenz zwischen der totalen Energie E , der zwei gebundenen Moleküle und ihrer Energie E_r , bei beliebig grossem Abstand R .

$$E = E_r - E_{r_0}.$$

Die Abstände in der H-Brücke werden folgendermassen bezeichnet:



$r_0 = 0,97 \text{ \AA}$ ist die Länge der ungestörten Bindung.

LIPPINCOTT und SCHRÖDER setzen das Potential V dieses Systems aus drei Anteilen zusammen:

$$V = U_r + U_{R_y} + W_R.$$

U_r bezeichnet das Potential der O–H-Bindung, das durch

$$U_r = D_0 \left(1 - e^{-\frac{n(r-r_0)^2}{2r}} \right) \quad (1)$$

angenähert wird. U_{R_y} ist das Potential der H–O–O–H-Bindung:

$$U_{R_y} = -C D_0 e^{-\frac{n(R_y-r_0)^2}{2CR_y}}. \quad (2)$$

Es bedeuten: $D_0 = 100 \text{ kcal/mol}$, Dissoziationsenergie der OH-Bindung. C und n sind für schwache Brücken konstante Faktoren: $C = 0,715$, $n = 9,2 \text{ \AA}^{-1}$.

Durch den Ausdruck W_R wird die Wechselwirkung zwischen den beiden Sauerstoffatomen der H-Brücke berücksichtigt. W_R besteht aus einem Dispersionspotential der Form $-B/R^m$ und einem Van der Waalschen Abstossungspotential, das durch eine Exponentialfunktion beschrieben wird. Die in W_R vorkommenden Parameter sind so gewählt, dass sich, zusammen mit dem Potential U_{R_y} und U_r , eine möglichst gute

Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Dissoziationsenergien ergibt. Für Dimere mit nicht äquivalenten Sauerstoffatomen setzen LIPPINCOTT und SCHRÖDER den Exponenten im Dispersionsanteil $m = 1$, während in dem von REID¹⁸⁾ verbesserten Wechselwirkungspotential ein Ausdruck mit $m = 6$ angegeben wird. Den wesentlichsten Beitrag zur Bindungsenergie liefert das Potential U_{R_y} und das Van der Waalssche Abstossungspotential.

In unserem Falle stammen die im Korrekturfaktor W_R vorkommenden Parameter von REID¹⁸⁾:

$$W_R = -\frac{259,5}{R^6} + 7,87 \cdot 10^6 \cdot e^{-5,0 R}. \quad (3)$$

Das totale Potential V der H-Bindung hat somit folgende Form:

$$V = D_0 \left(1 - e^{-\frac{n(r-r_0)^2}{2r}} \right) - C D_0 e^{-\frac{n(R_y-r_0)^2}{2C R_y}} - \frac{259,5}{R^6} + 7,87 \cdot 10^6 \cdot e^{-5,0 R}. \quad (4)$$

Das Potential V hat die Dimension kcal/mol, die Größen r, r_0, R_y, R sind hier in Angströmeinheiten einzusetzen.

Um den Bindungsmechanismus und die spektroskopischen Effekte zu erklären, geht PAOLONI¹⁶⁾ von der Annahme aus, dass der Bindungszustand in einer Donatorgruppe nicht durch eine reine σ -Wellenfunktion dargestellt werden kann, wie zum Beispiel in einer C-H-Bindung, sondern dass in der Wellenfunktion der Bindung die 2 s- und 2p-Zustände des Brücken-Wasserstoffatoms mitbeteiligt sind. Damit lässt sich die Affinität des H-Atoms zu einer Akzeptorgruppe erklären. Auf Grund dieser Voraussetzung wird die Wechselwirkungsenergie zwischen den zwei Elektronen der X-H-Bindung und dem einsamen Elektronenpaar des Akzeptors Y berechnet. Jedem der 4 Elektronen wird eine Atomeigenfunktion (atomic orbital) zugeordnet, die eine Linearkombination von wasserstoffähnlichen s- und p-Eigenfunktionen ist. Die Verteilung der s- und p-Anteile wird durch Hybridisierungsparameter ausgedrückt. Unter der Annahme, dass in schwachen H-Brücken (Flüssigkeiten) kein Ladungstransport von der X-H-Bindung nach der H···Y-Bindung stattfindet, kann die Elektronenverteilung auf die 4 Atomeigenfunktionen als Funktion der Hybridisierung ausgerechnet werden. Mit kleinerwerdendem Abstand R wird die Überlappung der Eigenfunktionen des Wasserstoff- und des Akzeptoratoms stärker. Dies hat zur Folge, dass einerseits der p-Charakter der Hybrideigenfunktionen des Brückenwasserstoffs zunimmt und andererseits ein Ladungstransport eines Teils der Ladung des einsamen Elektronenpaares auf Y, zum Brückenproton hin, zustande kommt.

Das einsame Elektronenpaar, das mit Y und H auf einer Geraden liegend gedacht wird, erzeugt mit Y zusammen einen starken Dipol, dessen Länge mit zunehmender Annäherung der beiden Moleküle wächst. PAOLONI benützt experimentell bestimmte Bindungsenergiwerte, um die Hybridisierung der Eigenfunktionen der an der $\text{H}\cdots\text{Y}$ -Bindung beteiligten Elektronen und die Ladungsverschiebung in dieser Bindung für einige Abstände R auszurechnen. Die geometrischen Größen werden der Arbeit von LIPPINCOTT und SCHRÖDER entnommen.

Da in schwachen H-Brücken die Veränderungen der OH-Gruppe sehr wenig zur Assoziationsenergie beitragen, wird bei PAOLONI das energetische Verhalten des Systems in einem Modell betrachtet, in welchem die OH-Bindung die gleichen Eigenschaften besitzt wie im freien Molekül, an dem nur eine zusätzliche Kraft, herrührend von der $\text{H}\cdots\text{Y}$ -Wechselwirkung, angreift.

Eine ähnliche Behandlung erfährt das Problem bei HOFACKER¹⁵⁾. Auch hier werden die Eigenfunktionen der Brückenelektronen aus Atomeigenfunktionen mit Hybridcharakter aufgebaut und ist mit zunehmender Wechselwirkung ein Anwachsen des $2p$ -Charakters der Eigenfunktionen des Brücken-Wasserstoffs verknüpft. HOFACKER berechnet überdies die Polarisation der OH-Bindung im Coulombfeld des Akzeptors und ihren Einfluss auf das Dipolmoment der OH-Bindung. Die Bindungsenergien werden hier mit einem Wechselwirkungspotential gleichen Charakters wie der Potentialansatz von LIPPINCOTT und SCHRÖDER berechnet.

1.4 Theoretische Betrachtung der chemischen Verschiebung

Bei einem Protonenresonanzexperiment befindet sich die Probe im äusseren Magnetfeld H . Durch das Hineinbringen der Probe in dieses Magnetfeld wird die Elektronenhülle der Wasserstoffatome zu einer Rotationsbewegung veranlasst, die ein sekundäres Magnetfeld $-\sigma_d \cdot H$ hervorruft. σ_d wird als die diamagnetische Abschirmungskonstante bezeichnet, da das induzierte Feld $-\sigma_d \cdot H$ dem Feld H entgegengerichtet ist. Im gebundenen Atom ist die Ladungsverteilung nicht mehr kugelsymmetrisch. Dadurch wird die freie diamagnetische Rotation gestört. Es ist üblich, die so verursachte Abnahme der Abschirmungskonstante σ_d durch einen zusätzlichen, paramagnetischen Beitrag $-\sigma_p$ auszudrücken. Additiv zusammengesetzt ergeben $-\sigma_p$ und σ_d die totale Abschirmungskonstante σ :

$$\sigma = \sigma_d - \sigma_p .$$

Das effektive Feld am Ort des Protons beträgt somit:

$$H_{\text{eff.}} = H (1 - \sigma) .$$

Bei nicht isotroper Ladungsverteilung des H-Atoms, zum Beispiel in einem Molekül, wird die Abschirmungskonstante durch einen Tensor beschrieben.

Bei der Annäherung des Brückenprotons an ein Akzeptormolekül können die beiden Beiträge der Abschirmungskonstante durch folgende Effekte verändert werden:

- Magnetische Abschirmung des Brückenprotons durch die in der Ladungswolke des Akzeptors induzierten Ströme.
- Einfluss des elektrostatischen Feldes des Akzeptormoleküls auf die Abschirmungskonstante des Brückenprotons.

Der Einfluss der Elektronenwolke des benachbarten Moleküls (Effekt a) auf die Abschirmungskonstante wurde von HAMEKA⁴⁸⁾ untersucht. Die Rechnung führt auf folgende Abhängigkeit der Änderung $\Delta\sigma$ der Abschirmungskonstante vom Abstand R_y des Brückenprotons vom Akzeptoratom:

$$\Delta\sigma_a = \frac{A}{R_y^2} + \frac{A'}{R_y^3}. \quad (1)$$

A und A' sind von den atomaren Eigenschaften des Akzeptors abhängige Größen.

HAMEKA zeigt am Beispiel der H-Brückenbindung in Ammoniak, dass dieser «intermolecular magnetic shift» nur von der Ladungsverteilung im Akzeptormolekül abhängt und die Ladung am Brückenproton für diesen Effekt keine wesentliche Rolle spielt. Bei Ammoniak ergibt sich für $R_y = 2,4$ Å eine chemische Verschiebung von 1 ppm nach kleinerem Feld.

Durch das elektrische Feld des Moleküls Y werden sowohl σ_a als auch σ_b geändert (Effekt b). Für anisotrope Moleküle gilt nach STEPHEN²⁰⁾:

$$\Delta\sigma_b = - \left[\alpha \Delta\chi \frac{1}{R_y^3} + \beta \langle E_{||} \rangle + (2\gamma \langle E_{\perp}^2 \rangle + \delta \langle E_{||}^2 \rangle) \right]. \quad (2)$$

$\Delta\chi = \chi_{||} - \chi_{\perp}$ ist die Differenz der diamagnetischen Suszeptibilität parallel und senkrecht zur H···Y-Bindung. $\langle E_{||} \rangle$ ist das mittlere elektrostatische Feld am Ort des Wasserstoffatoms in Richtung der O-H-Bindung, $\langle E_{\perp}^2 \rangle$ ist der quadratische Mittelwert des Feldes senkrecht zur O-H-Bindung, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sind Faktoren, die von den spezifischen Eigenschaften und der gegenseitigen Orientierung der Donator- und Akzeptormoleküle abhängen. Der erste Term in der Klammer ist nur für Moleküle mit grosser Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität von Wichtigkeit.

Da bei einer H-Bindung der Akzeptor dem Brückenproton sehr nahe kommt, befindet sich dieses in einem relativ starken Feld ($\langle E \rangle \sim 10^6$ e.s.C.G.S.-Einheiten) so dass in Flüssigkeiten, die H-Brücken bilden, die Bedeutung des zweiten und dritten Terms überwiegt.

Für magnetisch isotrope Moleküle fallen die beiden ersten Terme weg, da die Symmetrie des Moleküls verlangt, dass ein Vorzeichenwechsel von E die Abschirmungskonstante nicht beeinflusst:

$$\Delta\sigma_b = -\frac{1}{3} (2\gamma + \delta) E^2.$$

POPLE⁴⁹⁾ hat für das H-Atom im homogenen elektrischen Feld die Faktoren γ und δ berechnet, in e.s.C.G.S.-Einheiten ist:

$$\delta = \sigma_H \cdot \frac{439}{40} \cdot \frac{a^4}{e^2}, \quad \gamma = \sigma_H \cdot \frac{193}{15} \cdot \frac{a^4}{e^2}, \quad (3)$$

$$\sigma_H = \frac{e^2}{3m c^2 a} = 17,75 \cdot 10^{-6}.$$

σ_H ist die diamagnetische Abschirmungskonstante des H-Atoms ohne Feld E .

Es bedeuten: m Elektronenmasse, a Bohrscher Atomradius, c Lichtgeschwindigkeit. Ausgehend von einem einfachen Modell hat POPLE $\Delta\sigma_b$ für den Fall einer linearen H-Brücke ausgerechnet²⁷⁾. In diesem Modell wird das Akzeptoratom mit dem einsamen Elektronenpaar durch einen Dipol der Länge 0,11 Å ersetzt, der in der Verlängerung der OH-Bindung liegt. Das elektrostatische Feld im Abstand R_y und die Abschirmungskonstante des OH-Protons können somit angegeben werden. Die chemische Verschiebung, die sich auf Grund dieses Modells ergeben, sind jedoch kleiner ($\sim 0,1$ ppm) als die gemessenen (~ 1 ppm).

BUCKINGHAM⁴⁷⁾ hat die Abschirmung für den allgemeineren Fall berechnet, wo sich das H-Atom in einem Abstand r von einer Punktladung q entfernt auf der Achse einer polaren achsialsymmetrischen Bindung befindet:

$$\Delta\sigma_b = -\sigma_H \left[\frac{881}{36} \frac{a^4 q}{e^2 r^2} E_z + \frac{881}{72} \frac{a^4}{e^2} E^2 \right]. \quad (4)$$

E_z bedeutet die Feldkomponente in Richtung der Bindung, E das totale, als homogen angenommene Feld am Ort des H-Atoms.

Aromatische Moleküle weisen eine grosse diamagnetische Suszeptibilität in der zur Ringebene senkrechten Richtung und eine paramagnetische Suszeptibilität in den zur Ringebene parallelen Richtungen auf, in Benzol ist zum Beispiel $\Delta\chi = -9 \cdot 10^{-29}$ e.m.C.G.S.-Einheiten.

Ist an einer H-Bindung ein aromatisches Molekül beteiligt, kann somit unter Umständen auch der erste Term von (2) eine Rolle spielen.

Bei der Diskussion unserer Messresultate werden wir untersuchen, welche dieser verschiedenartigen Effekte für die beobachteten chemischen Verschiebungen wesentlich sind.

2. Messungen

2.1 Apparatives

Alle Messungen wurden auf einem Kernresonanzspektrographen der Firma VARIAN ASSOCIATES, Typ V 4311, mit einer Senderfrequenz für Protonen von 56,4 MHz durchgeführt. Das Auflösungsvermögen beträgt 10^{-8} . Die untersuchten Substanzen waren alle analysenrein. Die Empfindlichkeitsgrenze der Apparatur liegt bei einer Konzentration von 0,05 mol/l für Moleküle mit einem Molekulargewicht von rund 100.

2.2 Messung der chemischen Verschiebung der OH-Linie von Phenol

Bei den folgenden kernmagnetischen Untersuchungen von H-Brücken werden zwei Parameter geändert, die die Lage der OH-Linie beeinflussen: das Lösungsmittel und die Konzentration. An anderer Stelle^{33, 29)} wurde schon auf die ausgeprägte Protonen-Donator-Eigenschaft der Phenole und auf die verschiedenen Typen der Lösungsmittel hingewiesen. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, besteht eine deutliche Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung und dem pK-Wert des Lösungsmittels.

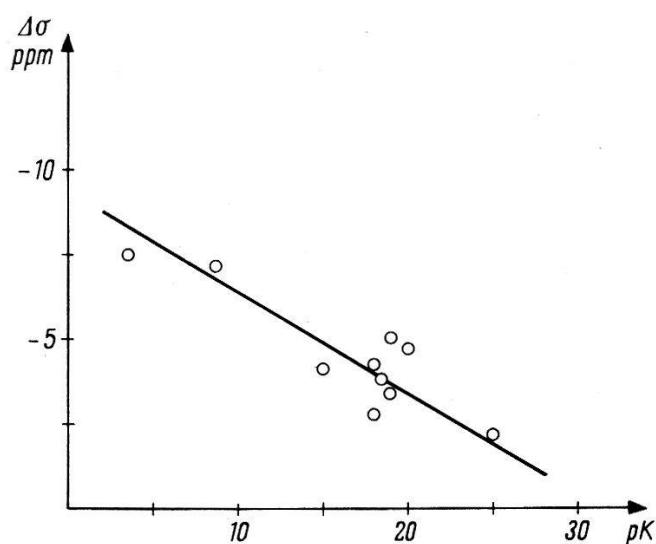


Fig. 1

Chemische Verschiebung $\Delta\sigma$ der OH-Resonanz in Phenol als Funktion der Basizitätskonstante pK des Lösungsmittels. Die Phenolkonzentration beträgt 0,01–0,02 Molenbruch. Bezugspunkt: Lage der OH-Linie im Phenol-Gas.

Um Störungen durch Eigenassoziation möglichst auszuschliessen, wurden diese Messungen bei kleinen Phenolkonzentrationen (0,01–0,02 Molenbruch) durchgeführt. In Tabelle 1 sind die beobachteten chemischen Verschiebungen den in den entsprechenden Lösungsmitteln gemessenen Infrarotverschiebungen gegenübergestellt.

Tabelle 1
Infrarotfrequenz- und chemische Verschiebung der OH-Gruppe von Phenol in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Formel	Konzentration von Phenol Molenbruch	Chemische Verschiebung $\Delta\sigma$ ppm	Verschiebung der Infrarotbande $\Delta\bar{\nu}$ cm ⁻¹	Basizitätskonstante $\phi K^{23)}$
<i>Indifferente Lösungsmittel:</i>					
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	0,005	gegen Gas	OH-Schwingung des Phenolgases	
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	0,01	-0,5	$k_0 = 3654$ cm ⁻¹	43 (25)
n-Hexan	C ₆ H ₁₂	0,01	-0,8		35 (25)
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	0,01	-0,8		32 (25)
Äthylenchlorid	C ₂ H ₄ Cl ₂	0,01	-1,2		71 (25)
			-1,2		60 (26)
<i>Akzeptoren:</i>					
Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	0,02	-2,2 ± 0,25	150 (26)	25
Phenol-Dimer in CCl ₄	(C ₆ H ₅ OH) ₂	0,07	-2,3	182 (41)	
Äthylacetat	CH ₃ ·CO·O·C ₂ H ₅	0,02	-3,4 ± 0,25	193 (25)	19
Aceton	CH ₃ ·CO·CH ₃	0,01	-4,2	318 (26)	318 (26)
Dioxan	C ₄ O ₂ H ₈	0,01	-3,8	339 (25)	320 (26)
Äthyläther	C ₂ H ₅ ·O·C ₂ H ₅	0,01	-4,1	310 (25)	292 (14)
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	0,02	-4,3	320 (39)	320 (45)
Acetophenon	C ₆ H ₅ ·CO·CH ₃	0,02	-4,7	390 (26)	20
Acetonitril	CH ₃ ·CN	0,02	-2,7	176 (25)	18
Dimethylsulfoxid	(CH ₃) ₂ SO	0,02	-5,2	324 (39)	
Methylthiocyanat	CH ₃ SCN	0,02	-2,9	230 (26)	176 (25)
Benzaldehyd	C ₆ H ₁₀ O	0,02	-4,1 ± 0,25	234 (39)	19
Cyclohexanon	C ₆ H ₅ ·CO·H	0,02	-5,0		8,5
Pyridin	C ₅ H ₅ N	0,20	-7,1	580 (26)	520 (45)
Triäthylamin	N(C ₂ H ₅) ₃	0,50	-7,5 ± 0,3		3,5
Benzol	C ₆ H ₆	0,005	-0,5 ± 0,15	95 (25)	

Die chemische Verschiebung wurde vom Signal des Phenolmonomers in Tetrachlorkohlenstoff aus gemessen. Als Referenzlinie wurde jeweils die Linie des para-Protons im Phenolring benutzt. Die Genauigkeit dieser Messungen beträgt $\pm 0,1$ ppm, wo dies nicht zutrifft, sind die Fehler eingezeichnet. Aus dem Zusammenhang zwischen Infrarotfrequenz- und Kernresonanzverschiebung wurde nachträglich auf die Lage der OH-Linie im gasförmigen Phenol extrapoliert.

Es ergab sich ein Feldunterschied zwischen dem monomeren gelösten und gasförmigen Phenol von $(0,5 \pm 0,1)$ ppm. Die in der Tabelle 1 aufgeführten chemischen und Infrarot-Verschiebungen beziehen sich somit auf die OH-Resonanz im Phenol-Gas. Die Werte verschiedener Autoren für die Infrarotfrequenzen weisen teilweise ziemlich grosse Unterschiede auf. Wir benützten vorwiegend die Angaben von BELLAMY²⁵⁾ und WILKINSON²⁶⁾, deren Messungen zum Teil mit einem Lithium-Fluorid-Prisma durchgeführt worden sind. BELLAMY gibt einen Fehler von $\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$ an.

Figur 2 zeigt die relative Frequenzverschiebung im Infrarotspektrum als Funktion der chemischen Verschiebung des Brückenprotons von Phenol. Die schwarzen Punkte gelten für jene Lösungsmittel, in denen das Akzeptoratom Y ein Sauerstoff ist, die Kreise für alle übrigen.

2.3 Chemische Verschiebung der OH-Linie von Phenol in Benzollösung

Auf Grund der Verschiebung der Infrarot-Schwingungsbande ($\Delta k = 95 \text{ cm}^{-1}$) scheint Phenol eine leichte Wechselwirkung mit Benzol einzugehen^{25, 38)}. Da Benzol aber kein Akzeptoratom besitzt, kann nur eine Wechselwirkung der OH-Gruppe mit den π -Elektronen des Benzolringes stattfinden²⁵⁾. Das Wasserstoffatom der Donatorgruppe könnte sich zum Beispiel hauptsächlich in der Umgebung der Achse des Benzolringes aufhalten. In diesem Falle müsste die diamagnetische Abschirmung der π -Elektronen im Kernresonanzspektrum sichtbar werden. Man würde erwarten, dass die OH-Linie um rund 1 ppm nach höherem Feld verlagert ist⁴⁰⁾ gegenüber dem monomeren Zustand in Tetrachlorkohlenstoff. Wir untersuchen deshalb in Fig. 3 die Lage der OH-Linie in den Lösungsmitteln Tetrachlorkohlenstoff und Benzol in Abhängigkeit der Phenolkonzentration C unterhalb 0,1 Molenbruch.

Wie Fig. 3 zeigt, liegt die OH-Resonanz von Phenol in verdünnter Lösung in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, innerhalb der Messgenauigkeit, gleich weit von der Linie des para-Protons entfernt. Da somit, bei Phenolkonzentrationen unterhalb 0,01 Molenbruch, in Benzollösung der gemessenen Verschiebung der Infrarotschwingungsbande keine chemische Verschiebung der OH-Linie gegenüber ihrer Lage in Tetrachlorkohlenstoff entspricht, stellt dieses Beispiel eine Ausnahme der in Fig. 2 festgestellten Relation dar.

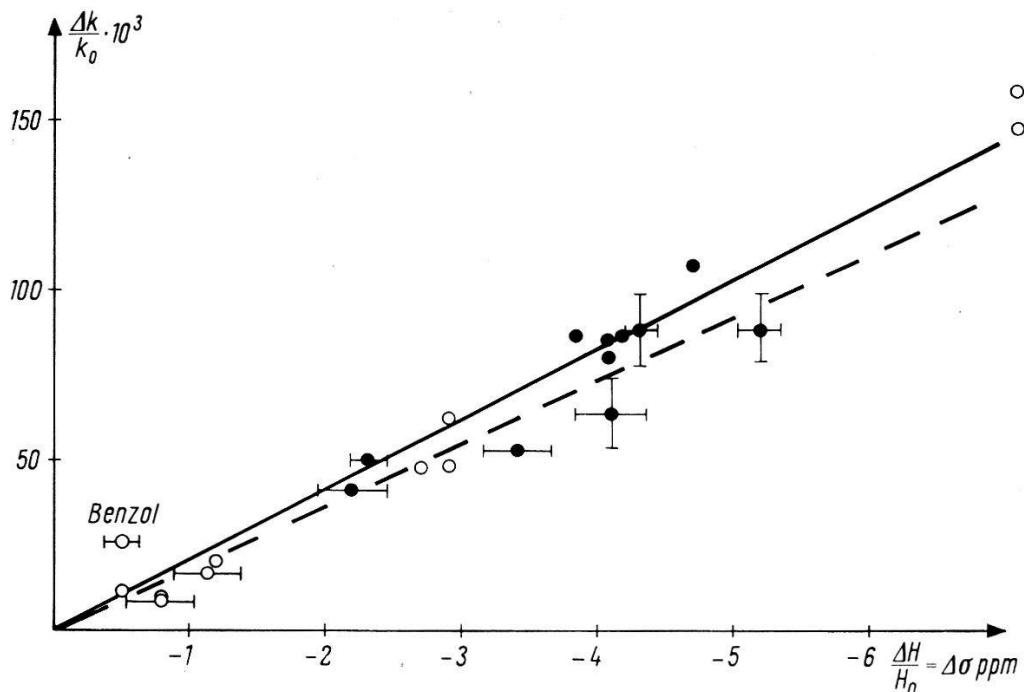


Fig. 2

Infrarotfrequenzverschiebung der OH-Schwingungsbande als Funktion der chemischen Verschiebung der OH-Resonanz von Phenol (—) und Wasser (---) (--- gemessen von G. MAVEL²¹) in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Phenolkonzentration beträgt 0,01–0,02 Molenbruch.

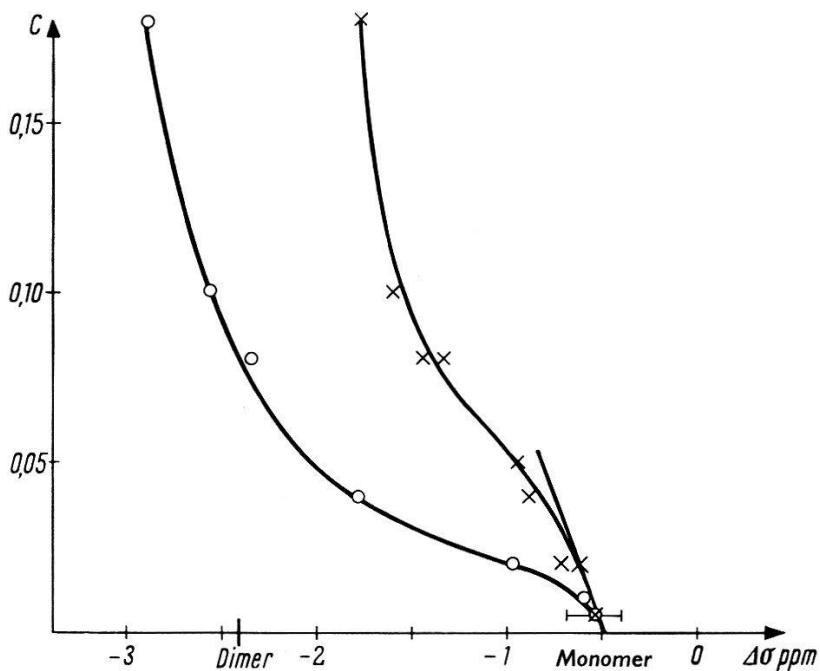


Fig. 3

Chemische Verschiebung zwischen dem para- und dem OH-Proton von Phenol in CCl_4 (○) und in C_6H_6 (×) bei verschiedenen Phenolkonzentrationen C . In gasförmigem Phenol liegt die OH-Linie bei $\Delta\sigma = 0 \text{ ppm}$.

3. Auswertung der Messresultate

3.1 Bindungsenergie

Um einen Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie der H-Brücke und der chemischen Verschiebung zu finden, benützen wir die empirisch gefundene lineare Beziehung zwischen Infrarotfrequenz- und chemischer Verschiebung und die Potentialfunktion von LIPPINCOTT und SCHRÖDER¹⁷⁾, mit der die Bindungsenergie befriedigend aus der Frequenzverschiebung der Infrarot-Bande ausgerechnet werden kann. Da dieses Potential eine Funktion des Abstandes R der beiden Sauerstoffatome und der Aufweitung Δr der OH-Bindung ist, muss zuerst eine Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung und den Bindungslängen der H-Brücke gefunden werden.

Zu diesem Zweck verwenden wir die Kurve von LIPPINCOTT und SCHRÖDER, die die Frequenzverschiebung in Funktion der Länge R gibt und ersetzen dort auf Grund von Fig. 2 die Werte für Δk durch diejenigen von $\Delta\sigma$.

Fig. 4 zeigt den Verlauf von Δk und $\Delta\sigma$ in Funktion des Abstandes R .

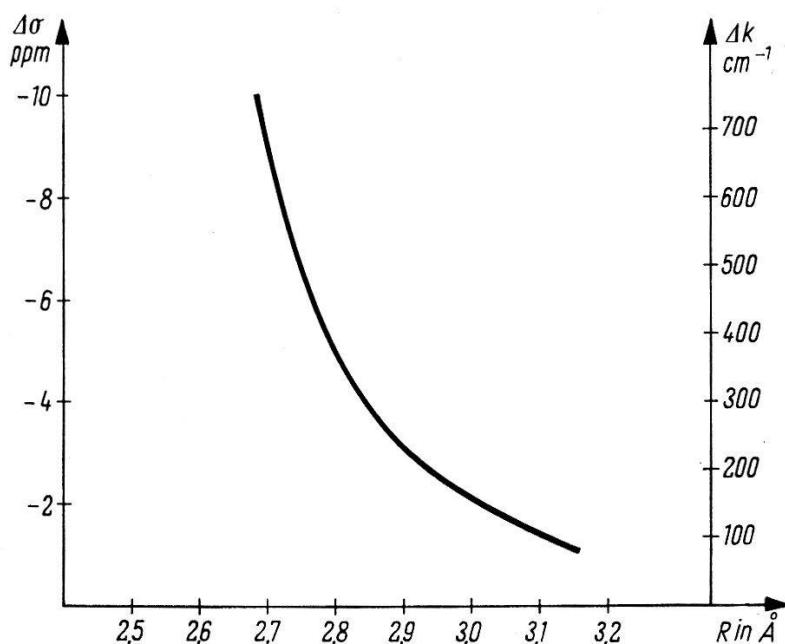


Fig. 4

Chemische Verschiebung $\Delta\sigma$ und Verschiebung der Infrarotwellenzahl Δk als Funktion der Distanz R der Atome X und Y. $\Delta k(R)$ stammt von LIPPINCOTT und SCHRÖDER.

In Fig. 5 ist die Änderung $\Delta\sigma$ in Abhängigkeit der Verlängerung Δr der OH-Bindung dargestellt. $\Delta r = r - r_0$, wobei $r_0 = 0,97 \text{ \AA}$ die Länge der ungestörten OH-Bindung ist.

Die Relation zwischen $\Delta\sigma$ und Δr ist linear bis zu $\Delta r < 0,04 \text{ \AA}$. Punkte, für die $\Delta r > 0,04 \text{ \AA}$ bzw. $R < 2,8 \text{ \AA}$ und $r > 1,00 \text{ \AA}$ ist, liegen nicht mehr auf der Geraden. Die Punkte (\bullet) wurden ausgehend von der linearen Beziehung zwischen $\Delta\sigma$ und Δk aus der Theorie von LIPPINCOTT und SCHRÖDER ermittelt. Ihre Lage wird gut durch die empirische Kurve (Fig. 5)

$$\sigma = \sigma_0 e^{-6,8 \Delta r} \quad (1)$$

angenähert.

σ_0 ist die Abschirmungskonstante des OH-Protons im Phenolgas, $\sigma_0 = 27 \text{ ppm}$, $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$. Δr ist hier in Ångströmeinheiten einzusetzen.

Der Quotient aus der Steigung der Geraden und σ_0 ergibt den Zahlenfaktor im Exponenten: $6,8 \text{ \AA}^{-1}$.

Wir erhalten mit (1) einen Ausdruck für die Abschirmungskonstante, der von der Aufweitung der OH-Bindung und somit indirekt von der Stärke der H-Brücke abhängt.

In der folgenden Tabelle 2 sind die mit Hilfe von Fig. 2 ermittelten und die mit Formel (1) berechneten Werte für $\Delta\sigma$ zusammengestellt:

Tabelle 2

R Å	r Å	Δr Å	Δk cm^{-1}	$\Delta\sigma$ aus Fig. 2 ppm	$\Delta\sigma$ aus Gl. (1) ppm
3,03	0,980	0,010	140	-1,90	-1,8
2,98	0,985	0,015	182	-2,50	-2,7
2,85	0,990	0,020	300	-4,00	-3,5
2,82	0,995	0,025	318	-4,25	-4,3
2,79	1,00	0,030	400	-5,35	-5,1
2,75	1,01	0,040	500	-6,65	-6,5
2,70	1,02	0,050	600	-8,00	-7,9
2,68	1,03	0,055	680	-9,00	-8,5

Wir haben somit einen Weg gefunden, um die zur chemischen Verschiebung $\Delta\sigma$ gehörenden Werte R (Fig. 4) und Δr (Formel (1) bzw. Fig. 5) zu finden, und wir können nun die Bindungsenergie E (Abschnitt 1.3) ausrechnen.

$$E = -D_0 \left(1 - e^{-\frac{n(\Delta r)^2}{2(\Delta r + r_0)}} \right) + C D_0 e^{-\frac{n(R - \Delta r - 2r_0)^2}{2C(R - \Delta r - r_0)}} + \\ + \frac{259,5}{R^6} - 7,87 \cdot 10^6 \cdot e^{-5,0 R}. \quad (2)$$

Dissoziationsenergie der OH-Bindung: $D_0 = 100 \text{ kcal/mol}$. Die Bindungsenergie wird hier in kcal/mol angegeben.

In Tabelle 3 sind die Energiewerte, die auf Grund unserer empirischen Beziehung aus der chemischen Verschiebung der OH-Linie ermittelt wurden, zusammengestellt:

Tabelle 3

Δk cm^{-1}	$\Delta\sigma$ ppm	Bindungsenergie der H-Brücke in kcal/mol			
		HOFACKER	PAOLONI	aus $\Delta\sigma$ ermittelt	experimentelle Werte
140	1,90		2,9	2,2	
182	2,50			2,9	
300	4,00	4,8	5,1	4,6	$3,9 \pm 0,2$ (37)
318	4,25	5,4		6,5	
600	8,00	9,1	7,4	8,6	7,0 (42)

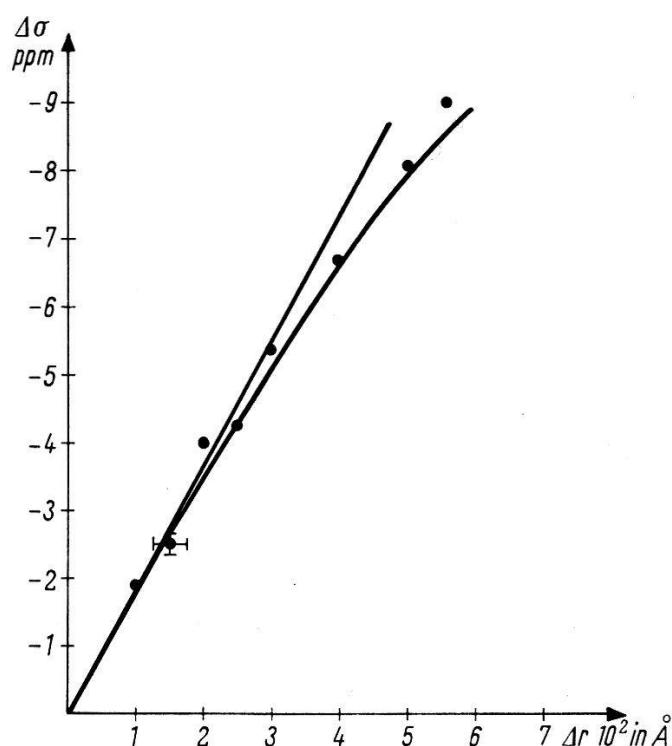


Fig. 5

Chemische Verschiebung $\Delta\sigma$ und Streckung Δr der OH-Bindung.

3.2 Theoretische Deutung der chemischen Verschiebung

Bei der Betrachtung der durch die H-Bindung verursachten chemischen Verschiebung wollen wir die Beiträge der in 1.4 berücksichtigten Effekte einzeln untersuchen. Zur Berechnung des «intermolecular magnetic shift» übernehmen wir die Methode von HAMEKA⁴⁸).

Wir setzen voraus, dass das OH-Proton, das Akzeptoratom und das einsame Elektronenpaar auf einer Geraden liegen. Um die Ladungsdichte des Akzeptoratoms auszurechnen, benützen wir jedoch anstelle von Hartree-Eigenfunktionen die leichter integrierbaren Slater-Atom-Eigenfunktionen^{30, 46)}:

$$\Psi(2 s) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \frac{1}{r} s(r), \quad (3)$$

$$\Psi(2 p) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{r} p(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi),$$

wobei in der Slaterschen Näherung

$$s(r) = p(r) = \sqrt{\frac{z^5}{4\pi}} r^2 e^{-1/2 zr}$$

ist. r ist hier in Einheiten des Bohrschen Atomradius angegeben. $\Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$ beschreibt die Winkelabhängigkeit der Atomeigenfunktionen, welche in die Theorie nicht eingeht.

Als Akzeptor wählen wir das Sauerstoffatom mit der Slaterschen effektiven Kernladungszahl $z = 4,55$ und berechnen den «intermolecular magnetic shift», der durch ein ungebundenes O-Atom, das sich im Abstand R_y vom Brückenproton entfernt befindet, verursacht wird. Nach HAMEKA erhalten wir in diesem Falle folgende Gleichung für $\Delta\sigma_a$:

$$\Delta\sigma_a = -\frac{\sigma_H}{4} \left\{ 2 \int_0^R \frac{r s(r) p(r)}{R_y^2} dr + \frac{12}{5} \int_0^{R_y} \frac{r^2 p^2(r)}{R_y^3} dr - 4 \int_{R_y}^\infty \frac{s^2(r) + 3 p^2(r)}{r} dr \right\}. \quad (4)$$

Setzen wir in obige Formel (4) die Radialteile der Slaterschen Eigenfunktionen ein und integrieren diesen Ausdruck, so erhalten wir die Koeffizienten A und A' (Abschnitt 1.4, Formel (1)). Damit ergibt sich:

$$\Delta\sigma_a = -\frac{\sigma_H}{4} \left\{ \frac{2,8}{R_y^2 z} + \frac{10,8}{R_y^3 z^2} \right\}. \quad (5)$$

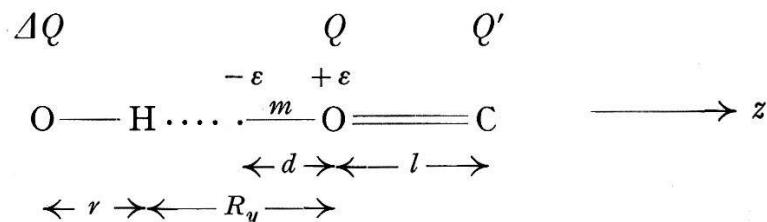
In Formel (5) ist R_y in Ångströmeinheiten einzusetzen.

Wir wollen nun den Beitrag $\Delta\sigma_b$ betrachten, der vom elektrostatischen Feld des Akzeptors herrührt. Ohne elektrostatisches Feld, das heisst im nicht assoziierten Zustand, befindet sich das H-Atom in einem Abstand $r_0 = 0,97$ Å vom OH-Sauerstoff mit der Ladung q . Aus dem Dipolmoment der OH-Bindung = 1,50 Debye ergibt sich für q folgender Wert: $q = -1,55 \cdot 10^{-10}$ e.s. C.G.S.

Im assoziierten Zustand tragen folgende Einflüsse zum elektrischen Feld am Ort des Brückenprotons bei: Der Sauerstoff des Akzeptors befindet sich in einer C=O-Bindung mit dem Dipolmoment $\mu = 2,4$ Debye und der Länge $l = 1,2 \text{ \AA}$. Die Ladung auf dem Sauerstoffatom beträgt somit $Q = -2,0 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.C.G.S.}$, diejenige auf dem Kohlenstoffatom $Q' = +2,0 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.C.G.S.}$ Da die Dipollänge vergleichbar ist mit dem Abstand R_y , ist das Feld am Ort des Brückenwasserstoffatoms die Summe der Felder der beiden Punktladungen Q und Q' .

Das gegen den Brückenwasserstoff hin gerichtete einsame Elektronenpaar gibt zu einem Dipolmoment m Anlass, dessen Länge d und Ladung ε von der Hybridisierung des Elektronenpaars abhängig ist. Dieses Dipolmoment lässt sich auf Grund der Ergebnisse und Annahmen von PAOLONI⁵²⁾ berechnen. In Tabelle 4 sind für verschiedene Abstände die Größen m und d sowie s , welches den Anteil s-Charakters des einsamen Elektronenpaars angibt, zusammengestellt.

Infolge der Polarisation¹⁵⁾ der OH-Bindung im Coulombfeld des Akzeptors findet eine Zunahme ΔQ der negativen Ladung auf dem Sauerstoffatom der OH-Bindung statt. Auch dieses induzierte Dipolmoment liefert einen kleinen Beitrag zum elektrostatischen Feld am Ort des Brückenprotons. Das Wasserstoffatom befindet sich somit in einem Feld E , das sich an Hand folgenden Modelles berechnen lässt.



$$E_z = \frac{-Q}{R_y^2} + \frac{2m}{(R_y - d/2)^3} + \frac{-Q'}{(R_y + l)^2} + \frac{\Delta Q}{r^2} \quad (6)$$

r, R_y, d und l in cm.

Da der Dipol m in der z -Achse, das heisst in der Achse der OH-Bindung, liegt und auch die Ladungen Q, Q' und ΔQ auf dieser Geraden liegen, ist $E_z = E$.

Nach der Theorie von BUCKINGHAM verursacht ein elektrisches Feld in der X-H-Richtung immer eine Abnahme der Abschirmungskonstante. Mit der Formel von BUCKINGHAM (Abschnitt 1.4, Formel (4)) erhalten wir in unserem Fall für die Änderung der Abschirmungskonstante im elektrostatischen Feld E :

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_b = -\sigma_H \frac{881}{36} \frac{a^4}{e^2} \left[\frac{1,55 \cdot 10^{-10}}{r^2} \left(\frac{-Q}{R_y^2} + \frac{2m}{(R_y - d/2)^3} - \frac{Q'}{(R_y + l)^2} + \frac{\Delta Q}{r^2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{-Q}{R_y^2} + \frac{2m}{(R_y - d/2)^3} - \frac{Q'}{(R_y + l)^2} + \frac{\Delta Q}{r^2} \right)^2 \right]. \quad (7) \end{aligned}$$

Die Zahlenwerte für $\Delta\sigma_a$ und $\Delta\sigma_b$ sind für verschiedene Abstände R_y in Tabelle 4 zusammengestellt und mit den gemessenen Werten verglichen.

Tabelle 4

R Å	R_y Å	s %	d Å	$m \cdot 10^{18}$ e.s. CGS	$\Delta Q \cdot 10^{10}$ e.s. CGS	$E_z \cdot 10^{-6}$ e.s. CGS	$\Delta\sigma_a$ ppm	$\Delta\sigma_b$ ppm	$\Delta\sigma$ ppm total	$\Delta\sigma$ ppm gemessen
3,10	2,13	0	0	0	-0,15	0,10	-0,85	-0,26	-1,11	-1,3
3,03	2,05	3	0,07	0,63	-0,16	0,27	-0,94	-0,72	-1,66	-1,9
2,92	1,94	10	0,19	1,67	-0,19	0,64	-1,05	-1,86	-2,91	-2,8
2,85	1,86	20	0,25	2,14	-0,20	0,98	-1,15	-3,02	-4,17	-3,9
2,79	1,79	33,3	0,30	2,45	-0,23	1,29	-1,25	-4,25	-5,50	-5,3

Da die Länge der OH-Bindung durch die H-Brückenbildung um Δr vergrössert wird, ändert sich das durch den Ringstrom der π -Elektronen des Phenolringes erzeugte Magnetfeld am Ort des Brückenprotons. Die dadurch bedingten Veränderungen der Abschirmungskonstante erweisen sich als vernachlässigbar. Nimmt man als mittlere Entfernung des OH-Protons vom Mittelpunkt des Phenylringes einen Wert von 3 Å an, so bedeutet eine Vergrösserung dieser Distanz um 0,5 Å eine chemische Verschiebung von nur 0,15 ppm nach höherem Feld⁴⁰⁾.

3.3 Berechnung der Gleichgewichtskonstante zwischen monomerem und dimerem Phenol in Benzol

Aus den Messungen in Fig. 3 geht hervor, dass die OH-Resonanz von Phenol bei Konzentrationen unterhalb 0,01 Mb (Molenbruch) in CCl₄ und C₆H₆ gleich weit von der Linie des para-Protons von Phenol entfernt liegt. Da im Infrarotspektrum ein Unterschied in der Wellenzahl von $\Delta k = 95 \text{ cm}^{-1}$ in Benzol gemessen wird, bildet dieser Fall eine Ausnahme der in 2.2 gefundenen Relation zwischen chemischer Verschiebung und Infrarotfrequenz-Verschiebung.

Aus der Steigung der Tangente in Fig. 3 bei unendlicher Verdünnung kann die Gleichgewichtskonstante K der Dimerisation des Phenols in Benzol berechnet werden³⁾:

$$K = -\frac{1}{2 \Sigma_D} \left(\frac{d(\Delta\sigma)}{dC} \right)_{C=0}.$$

K ist das Verhältnis aus Dimerkonzentration $(C - m)/2$ und Quadrat der Monomerkonzentration $m = (\Delta\sigma/\Sigma_D) \cdot C$:

$$K = \frac{C - m}{2 m^2} .$$

Σ_D ist die totale chemische Verschiebung der OH-Linie zwischen der Dimer- und der Monomerlage.

Aus $(d(\Delta\sigma)/dC)_{C=0} = -7 \text{ ppm Mb}^{-1}$ und mit $\Sigma_D = 1,9 \text{ ppm}$ ergibt sich $K = (2 \pm 1) \text{ Mb}^{-1}$.

In Tetrachlorkohlenstoff³⁾ ist $K = (9 \pm 4) \text{ Mb}^{-1}$.

Der kleine Wert von K in Benzollösung deutet darauf hin, dass zwischen Phenol und Benzol eine Mischassoziation zustandekommt, bei welcher jedoch die magnetische Abschirmung des Phenol-OH-Protons gegenüber derjenigen des freien Phenolmoleküls nicht geändert wird. Diese Tatsache und die Feststellung, dass bei Temperaturerhöhung keine chemische Verschiebung nach kleineren Feldstärken, die dem Lösen eines Phenol-Benzolkomplexes entsprechen würde, beobachtet werden kann, erlaubt auszuschliessen, dass sich die OH-Gruppe des Phenols auf der Achse des Benzolringes befindet. In diesem Falle müsste eine chemische Verschiebung von rund 1 ppm nach höherem Feld eintreten, wie das zum Beispiel bei Chloroform-Benzolkomplexen eindeutig festgestellt wurde⁹⁾.

Der auffallende Unterschied beider Verdünnungskurven bei höheren Konzentrationen, die Verlagerung der OH-Linie in Benzol nach höherem Feld gegenüber ihrer Lage in Tetrachlorkohlenstoff weist darauf hin, dass Benzol die Phenolkomplexe besser zu lösen vermag als die indifferenten Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan usw.³⁷⁾.

Diskussion

Die experimentellen Befunde ergeben, dass bei der H-Brückenbindung zwischen Phenol und Lösungsmittelmolekülen, die ein ausgeprägtes Akzeptoratom besitzen, ein linearer Zusammenhang zwischen Infrarotfrequenzverschiebung und chemischer Verschiebung existiert. In Benzollösung hingegen, wo kein Akzeptoratom vorhanden ist, kann bei kleiner Phenolkonzentration keine der Infrarotverschiebung entsprechende Verlagerung der OH-Linie beobachtet werden. Eine Wechselwirkung mit den π -Elektronen wäre allerdings denkbar und man erwartet im Kernresonanzspektrum eine Verlagerung der OH-Resonanz nach höherem Feld. Dies ist aber nicht der Fall.

Für noch intensivere H-Brücken als die hier untersuchten ist ein Abweichen von der Linearität zu erwarten, weil für noch kleinere Distanzen

R_y , bei zum Teil kovalentem Charakter der H···O-Bindung die Beeinflussung der chemischen Verschiebung einerseits und der Infrarotfrequenzverschiebung andererseits durch das elektrostatische Feld und der Ladungsänderung am Brückenproton vermutlich verschieden stark zunimmt.

Wir beschränkten uns hier ausschliesslich auf die OH-Gruppe des Phenols als Donator. Eine ähnliche Beziehung konnte von MAVEL²¹⁾ in Wasser und von REEVES²⁴⁾ für intramolekulare H-Brücken in ortho-substituierten Phenolen aufgestellt werden. Werden jedoch verschiedene Protonen-Donator- und Akzeptor-Gruppen gewählt, und vergleicht man die Frequenzverschiebung des flüssigen mit demjenigen des gasförmigen Zustandes, so ist kein eindeutiger Zusammenhang mehr feststellbar²²⁾.

Wir versuchten, die Theorien verschiedener Autoren über die H-Brückenbindung mit unseren Messungen zu verknüpfen, und haben gesehen, dass es möglich ist, mit Hilfe der halbempirischen Theorie von LIPPINCOTT und SCHRÖDER die chemische Verschiebung des Brückenprotons als Funktion der mittleren Bindungslänge darzustellen. Dieser Zusammenhang hat uns als Ausgangspunkt zur Berechnung der Bindungsenergie und der chemischen Verschiebung für einige vorgegebene mittlere Abstände R gedient.

Die Berechnung der chemischen Verschiebung ist insofern problematisch, als hiefür eine Modellvorstellung der H-Brücke notwendig ist, und zweitens, weil die mathematisch verwickelte Berechnung der Abschirmungskonstante eines Wasserstoffatoms in einem so komplizierten Bindungszustand nur auf Grund mehrerer vereinfachender Annahmen durchführbar ist. Bei der Berechnung des «intermolecular magnetic shift» wurde zum Beispiel der Einfluss des Restmoleküls des Akzeptors vernachlässigt. Das elektrostatische Feld am Ort des Brückenprotons wurde stets homogen vorausgesetzt. Wie von BUCKINGHAM gezeigt wurde, ist der Feldgradienteneffekt im allgemeinen unbedeutend⁵⁰⁾. Für die Ladung Q auf dem Akzeptoratom haben wir einen mittleren Wert angenommen, obwohl dieser in jedem Lösungsmittel etwas verschieden ist.

Die durch die Polarisation der OH-Bindung verursachte Abnahme der negativen Ladung am H-Atom (Polarisationsshift⁴⁸⁾) wird durch den Transport negativer Ladung, vom einsamen Elektronenpaar des Akzeptors her, zum Teil aufgehoben. Diese kleinen Änderungen der Ladungsdichte am H-Atom wurden nicht berücksichtigt. Unsere Rechnungen zeigen, dass zur chemischen Verschiebung eines in einer H-Brücke gebundenen H-Atoms vorwiegend die im gebundenen Zustand neu hinzukommenden Einflüsse des Akzeptoratoms beitragen, während kleine Veränderungen im Bindungszustand der OH-Bindung und in der Ladungsverteilung des H-Atoms wenig ausmachen.

Durch Vergleich mit den Messresultaten (Tabelle 4) erweist sich, dass der Einfluss des magnetischen und des elektrostatischen Feldes des Akzeptoratoms auf die Abschirmungskonstante des Brückenprotons mit den Theorien von HAMEKA und BUCKINGHAM mit zufriedenstellender Genauigkeit berechnet werden kann. Das elektrostatische Feld am Ort des Brückenwasserstoffs lässt sich auf Grund der Theorien von PAOLONI und HOFACKER, die wohl die allgemeinste Darstellung der H-Bindung enthalten, in befriedigender Weise ermitteln.

II. TEIL

1. Kernresonanzspektrum des Phenylringes

1.1 Kernresonanzspektrum des Phenylringes substituierter Phenole

In diesem Teil soll gezeigt werden, dass sich der Einfluss der zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf das ganze übrige Spektrum der beteiligten Moleküle auswirken kann. Die Untersuchung von Wasserstoffbrücken erfolgte bisher ausschliesslich auf Grund der chemischen Verschiebung der Resonanzlinie des Brückenprotons¹⁻¹¹). Die Lösungsmitteleinflüsse auf die Protonenspektren aromatischer Systeme sind noch wenig untersucht worden und ihre quantitative theoretische Deutung ist sehr schwierig^{32-36, 44, 51}).

Im Spektrum des Phenylringes der Phenole treten Veränderungen auf, die mit der Bildung von H-Brücken in direktem Zusammenhang stehen. Da die durch H-Bindung hervorgerufenen chemischen Verschiebungen im Ringspektrum rund 10mal kleiner sind als diejenigen der OH-Linien, können sie nur mit Hilfe von hochauflösender Kernresonanzspektroskopie quantitativ untersucht werden. Solche Ringspektren sind meistens sehr komplex, und da die Spin-Kopplungen J von der gleichen Grössenordnung sind wie die chemischen Verschiebungen δ der Ringprotonen unter sich, können kleine Verlagerungen einzelner Linien das Bild des Spektrums stark beeinflussen.

Die Beeinflussung des Ringspektrums in Folge Assoziation über H-Brücken wird in Fig. 6, Fig. 7 und Fig. 8 am Beispiel einiger para- und ortho-substituierter Phenole gezeigt.

Die para-substituierten Phenole bilden alle ein typisches A_2B_2 -System und weisen ein einfaches Spektrum auf (Fig. 6).

Die Linien der zur OH-Gruppe in meta-Stellung stehenden Protonen von ρ -Kresol sind infolge der Spin-Kopplung mit der CH_3 -Gruppe deutlich verbreitert. An Hand dieser Verbreiterung ergibt sich die Zuordnung der meta- und der para-Linien. Die ortho- und die meta-Linie

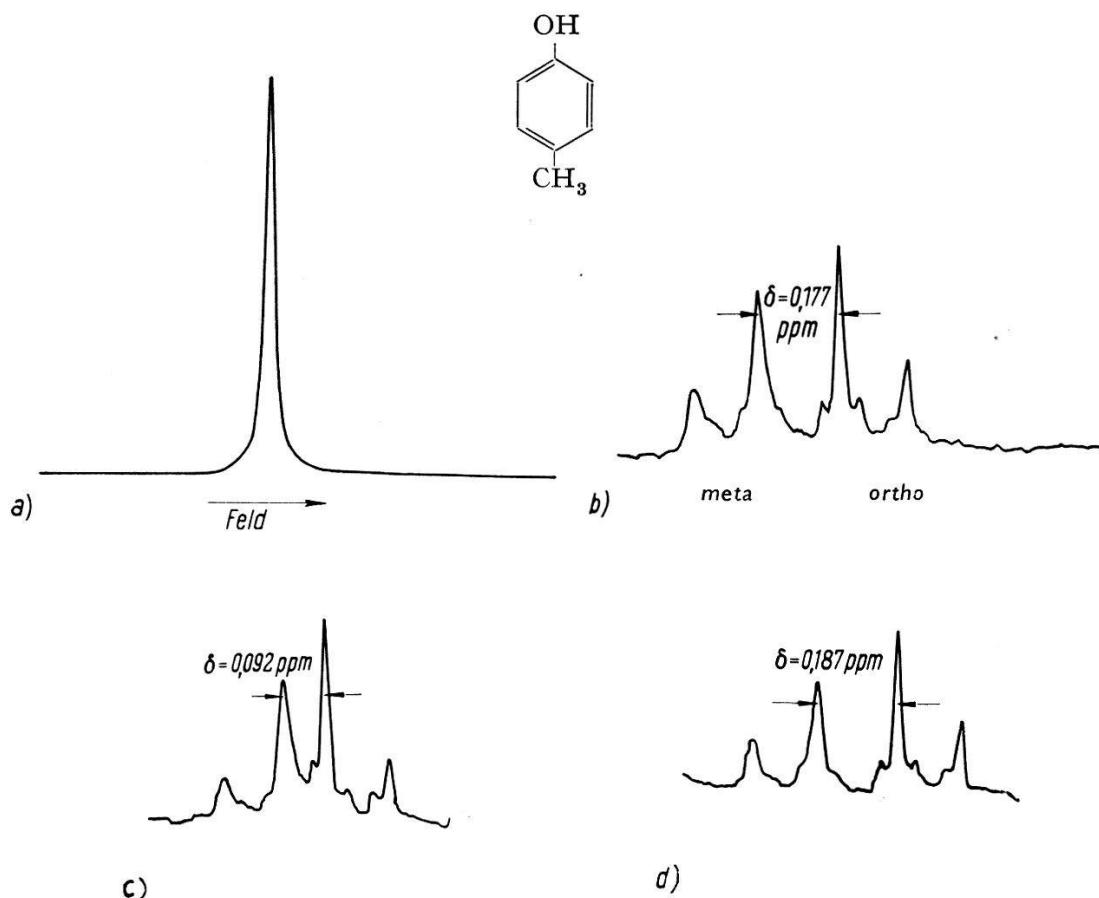
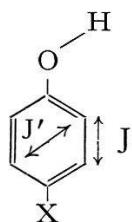


Fig. 6

I. p-Kresol in Tetrachlorkohlenstoff, Benzaldehyd und Benzol:

a) p-Kresol:	0,8 Mb*	CCl ₄ :	0,2 Mb
b)	0,02		0,98
c)	0,02	0,96	C ₆ H ₅ CO · H: 0,02 Mb
d)	0,02	0,96	C ₆ H ₆ : 0,02 Mb

sind beide durch gegenseitige Spin-Kopplung, beschrieben durch die Kopplungskonstante J , in ein Dublett aufgespalten. Die kleinen Seitenlinien am Fusse beider Linienpaare röhren von einer transversalen Spin-Kopplung J' im Ring her. Die Analyse des Spektrums nach der Methode von POPPLE, SCHNEIDER und BERNSTEIN²⁸⁾ ergibt $J = (8,0 \pm 0,1)$ Hz, $J' = (0,5 \pm 0,1)$ Hz.



* Mb: Molenbruch

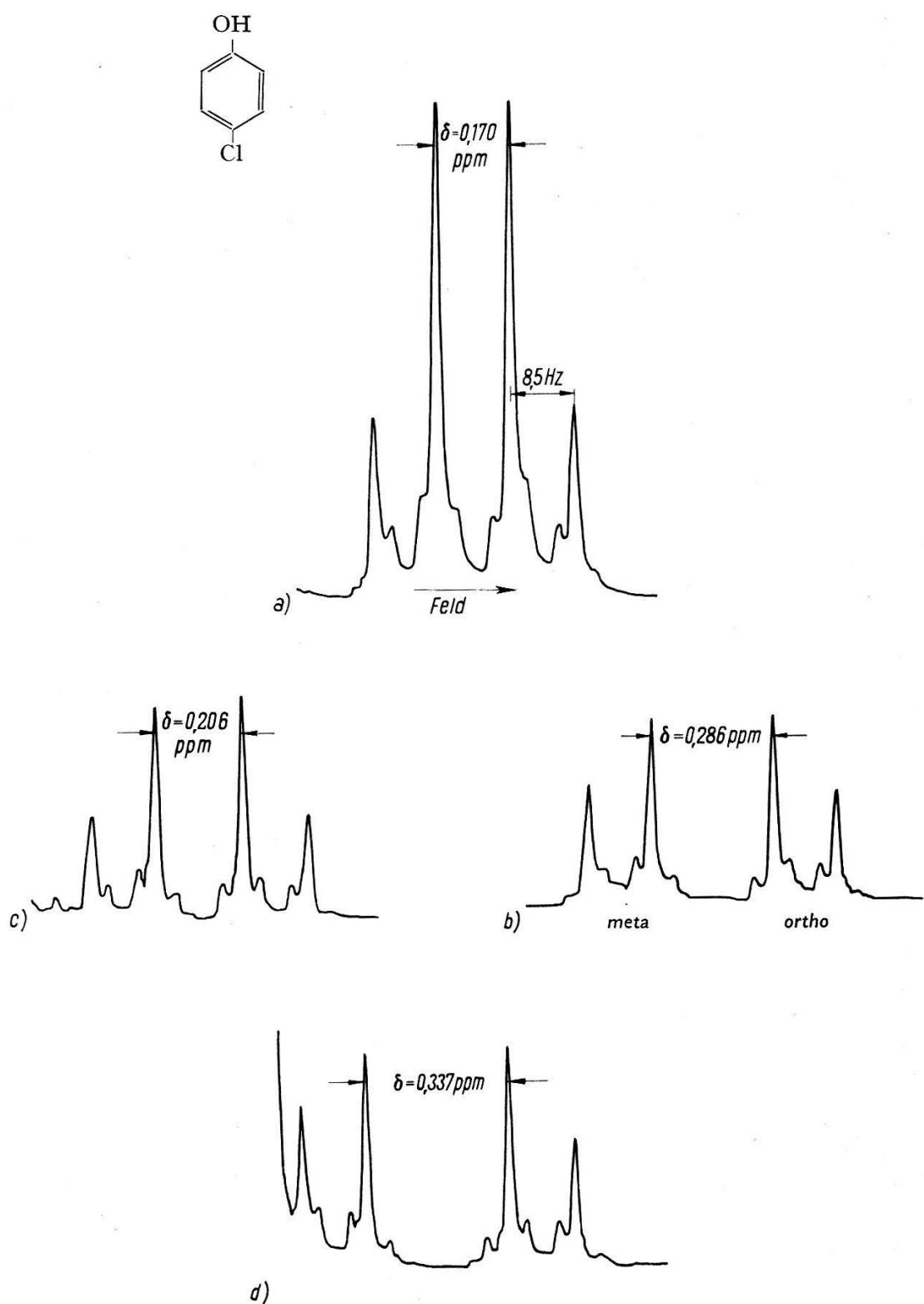


Fig. 6

II. *p*-Cl-Phenol in Tetrachlorkohlenstoff, Benzaldehyd und Benzol:

a)	<i>p</i> -Cl-Phenol: 0,8 Mb	CCl_4 : 0,2 Mb
b)	0,02	0,98
c)	0,02	0,96 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{H}$: 0,02 Mb
d)	0,02	0,96 C_6H_6 : 0,02 Mb

Im nicht substituierten Phenol ist $J + J' = (6,8 \pm 0,3)$ Hz. Mit dem Abstand δ zwischen den beiden Gruppen ändert sich auch das Verhältnis der Amplituden im ortho- und meta-Dublett. Für $J \sim \delta$ hängt das Amplitudenverhältnis der Spin-Multipletts von δ ab und wird erst für $J \ll \delta$ gleich Eins. Die in Fig. 6 angegebenen Werte entsprechen den gemessenen Distanzen δ . Die wirkliche chemische Verschiebung zwischen den zwei Gruppen beträgt²⁸⁾:

$$d = \sqrt{\delta^2 + 2\delta(J+J')}.$$

In Tabelle 5 sind sämtliche gemessenen Verschiebungen δ von Phenol und *p*-Cl-Phenol in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt.

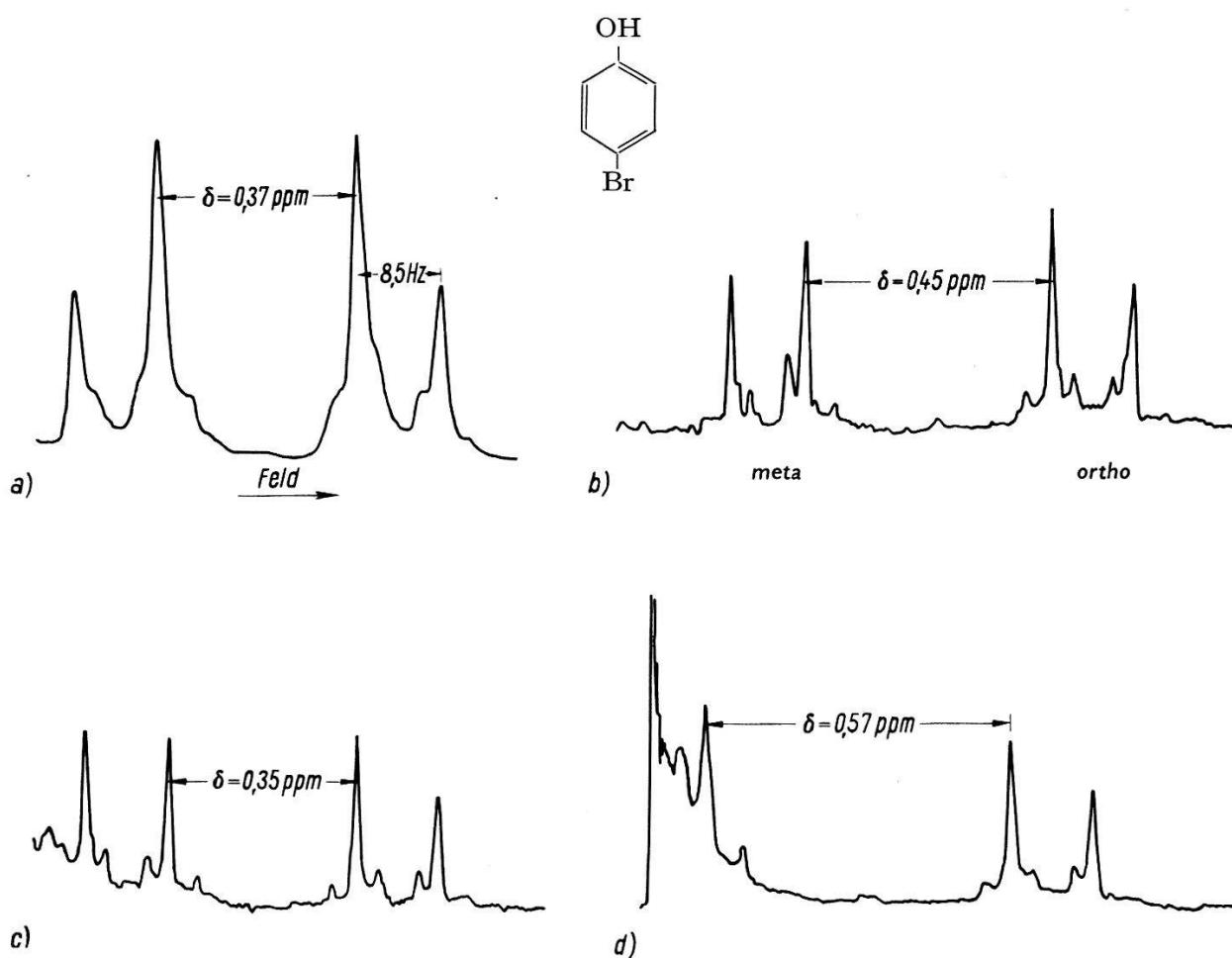


Fig. 6

III. *p*-Br-Phenol in Tetrachlorkohlenstoff, Benzaldehyd und Benzol

a)	<i>p</i> -Br-Phenol: 0,8 Mb	CCl ₄ : 0,2 Mb
b)	0,02	0,98
c)	0,02	0,96 C ₆ H ₅ CO · H: 0,02 Mb
d)	0,02	0,96 C ₆ H ₆ : 0,02 Mb

1.2 Auswertung der Kernresonanzspektren des Phenylringes

Fig. 6 zeigt den Unterschied zwischen den Spektren der verdünnten Lösungen, in denen die verschiedenen para-substituierten Phenole zu ca. 75% in monomerer Form vorliegen und den Spektren der konzentrierten Mischungen, wo die Phenole zu Polymeren und Dimeren assoziiert sind.

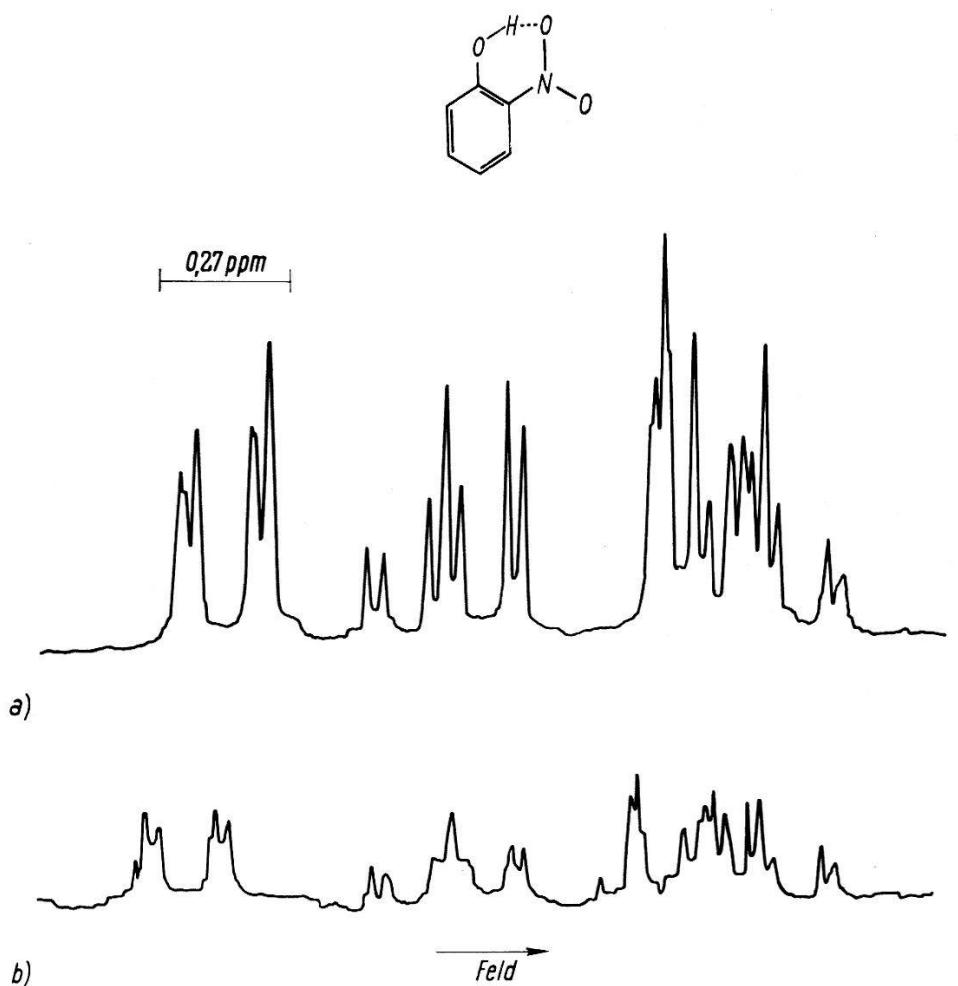


Fig. 7

Spektrum des aromatischen Ringes von *o*-Nitrophenol in CCl_4 .

a) *o*-Nitrophenol 0,8 Molenbruch

b) *o*-Nitrophenol 0,1 Molenbruch

Es genügt 0,02 Molenbruch eines Akzeptors, zum Beispiel Benzaldehyd ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot \text{O}$) zu einer verdünnten Lösung (0,02 Molenbruch ρ -X-Phenol in 0,98 Molenbruch CCl_4), hinzuzugeben, um ein Zusammenrücken der ortho- und meta-Linien infolge von Assoziation zu sehen. Mit mehr Benzaldehyd nähern sich die Linien bis auf 0,071 ppm (Tab. 5). Am auffallendsten sind die Veränderungen im Spektrum von ρ -Kresol, wo im wenig verdünnten Zustand nur eine einzige Linie erscheint (Fig. 6, Ia).

Tabelle 5
Abstand δ zwischen der ortho- und der meta-Gruppe von Phenol, *p*-Chlorphenol und *p*-Nitrophenol in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Formel	Konzentration von Phenol	Distanz δ zwischen ortho- und meta-Gruppe	
			<i>p</i> -Chlorphenol	<i>p</i> -Nitrophenol
<i>indifferente Lösungsmittel:</i>				
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	Molenbruch 0,005	0,28 ± 0,02	0,34 ± 0,02
<i>n</i> -Hexan	C ₆ H ₁₂	0,02	0,23	0,30
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	0,02	0,25	0,31
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	0,05	0,25	0,27
Athylenchlorid	C ₂ H ₄ Cl ₂	0,05	0,23	0,29
<i>Akzeptoren:</i>				
Cyclohexen	C ₆ H ₁₀	0,05	0,21	0,22
Dimethylsulfoxid	(CH ₃) ₂ SO	0,05	0,23	0,18
Acetonitril	CH ₃ · CN	0,05	0,23	0,25
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	0,05	0,18	0,27
Triäthylamin	N(C ₂ H ₅) ₃	0,05	0,12	0,28
Cyclohexanon	C ₆ H ₁₀ O	0,05	0,18	0,20
Dioxan	C ₄ O ₂ H ₈	0,05	0,18	0,28
Aceton	CH ₃ · CO · CH ₃	0,05	0,16	0,23
Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	0,05	0,05	0,11
Äther	C ₂ H ₅ · O · C ₂ H ₅	0,05	0,19	0,25
Äthylacetat	CH ₃ CO · O · C ₂ H ₅	0,05	0,19	0,21
Acetophenon	C ₆ H ₅ · CO · CH ₃	0,05	0,067	0,071
Benzaldehyd	C ₆ H ₅ · CO · H	0,05	0,071	0,071
Benzol	C ₆ H ₆	0,01	0,44	0,44
Phenol-Polymer in CCl ₄		0,80	0,046	0,17

Ist der para-Substituent ein Br-Atom oder eine CH₃-Gruppe, so unterscheidet sich das Verhalten nicht wesentlich von demjenigen in *p*-Cl-Phenol. In *p*-Nitro-Phenol hingegen ist die Selbstassoziation so stark, dass auch in verdünnter Lösung die H-Brücken nicht gelöst werden, deshalb findet praktisch keine Veränderung im Spektrum des Phenylringes

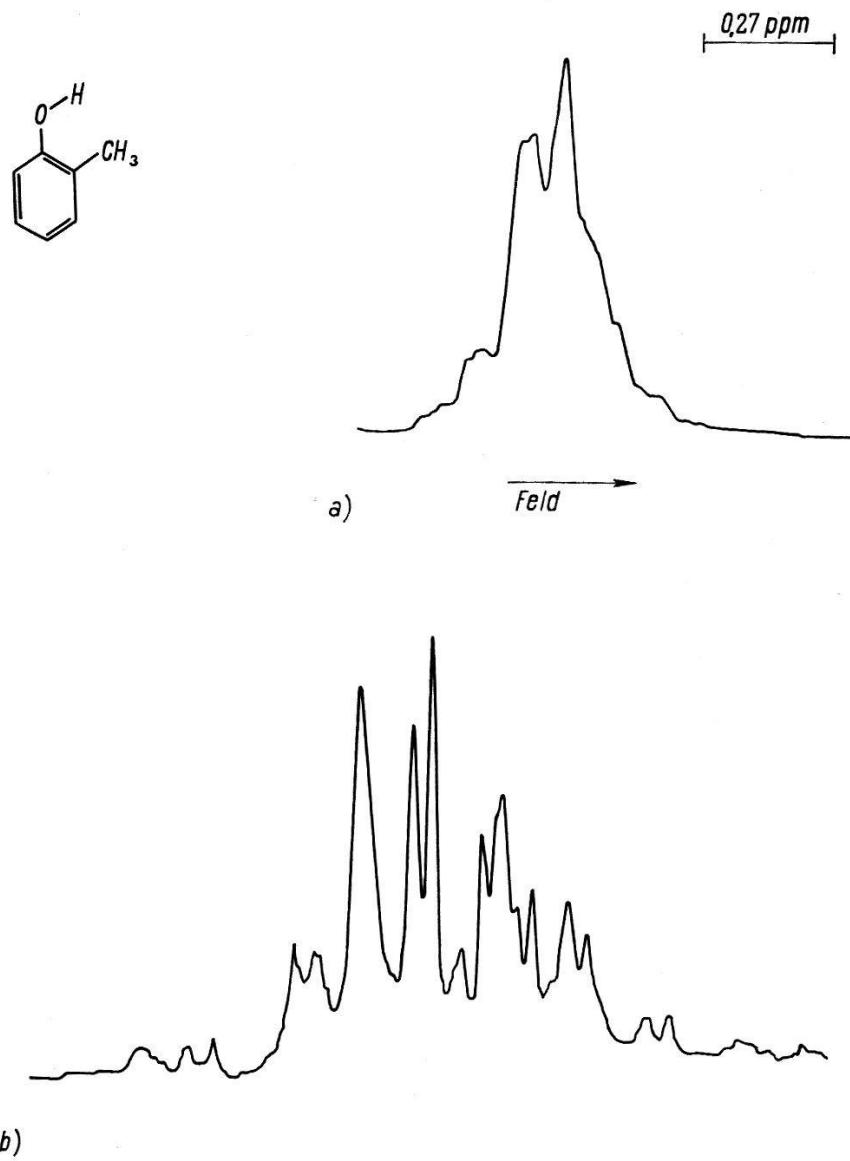


Fig. 8
Spektrum des aromatischen Ringes von *o*-Kresol in CCl₄.

a) *o*-Kresol 0,8 Molenbruch

b) *o*-Kresol 0,1 Molenbruch

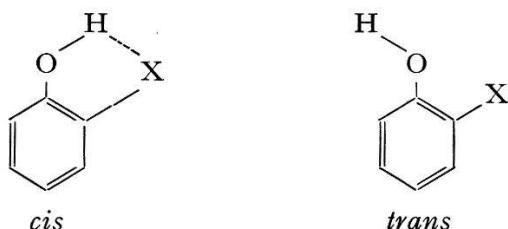
statt (Tabelle 5). Auch die OH-Linie von *p*-Nitro-Phenol ändert ihre Lage mit der Konzentration nur wenig. Die Messungen mit einer Benzolreferenz ergeben, dass in den para-substituierten Phenolen vorwiegend

die Lage der beiden benachbarten ortho-Protonen durch die H-Brücke beeinflusst werden, und zwar verschiebt sich die ortho-Linie im assoziierten Phenol nach tieferem Feld. Der Abstand δ zwischen der ortho- und der meta-Linie ist also in Lösungen mit Akzeptoren kleiner als in indifferenten Lösungsmitteln. Dies bestätigt die Annahme, wonach sich in mesomeren Systemen die Bindungszustandsänderung der unmittelbar an der H-Brücke beteiligten OH-Gruppe mittels der π -Elektronen auf die Ladungsverteilung gröserer Molekülbereiche überträgt.

Im I. Teil hatten wir festgestellt, dass bei unendlicher Verdünnung in Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol die OH-Resonanzlinie von Phenol gleich weit von der Linie des para-Protons entfernt liegt (Fig. 3). Für die Verdünnungskurve der ortho-Linie von p -Cl-Phenol in denselben Lösungsmitteln trifft das nicht zu, die Endpunkte liegen hier 0,2 ppm auseinander (Fig. 9).

Auch aus Fig. 6 ist ersichtlich, dass die Zugabe von nur 0,02 Molenbruch Benzol zu einer Lösung, die 0,02 Molenbruch eines para-substituierten Phenols enthält, eine zusätzliche Vergrösserung von δ bewirkt. In Benzollösung scheint die Veränderung des Ringspektrums somit nicht durch einen Ausbreitungseffekt einer bei der OH-Bindung angreifenden Störung verursacht zu sein, wie das bei der H-Bindung an ein Akzeptoratom der Fall ist. Die experimentellen Resultate deuten eher auf eine direkte Wechselwirkung des Phenylringes mit dem Benzolkern hin, wobei nicht die OH-Gruppe, sondern die Ringprotonen teilweise dem Diamagnetismus des Benzolringes ausgesetzt sind. Die starke Aufweitung zwischen der ortho- und der meta-Linie könnte damit erklärt werden. In diesem Fall von Wechselwirkung ändern nicht nur die ortho-, sondern auch die meta-Protonen der p -substituierten Phenole ihre Lage. Eine genaue Untersuchung wird sehr erschwert durch die störende Nähe der Benzollinie.

In ortho-substituierten Phenolen gibt es eine *cis-trans*-Isomerie, wovon nur die *trans*-Form zur H-Brückenbindung mit dem Lösungsmittel befähigt ist.



Die OH-Linie der ortho-Phenole verhält sich infolge der intramolekularen H-Brücken anders als diejenige der para-substituierten Phe-

nole^{31,10}). Im *o*-Nitro-Phenol kommt nur die *cis*-Form vor⁴²). Obwohl eine zur Assoziation neigende OH-Gruppe vorhanden ist, sind die Moleküle nicht untereinander assoziiert, weil die OH-Gruppe durch intramolekulare H-Brücken gebunden ist. Sind die Veränderungen im Spektrum des Phenylringes eine Folge der H-Bindung, so kann in diesem Fall keine konzentrationsabhängige Verlagerung vorkommen, was Fig. 7 bestätigt. In *o*-Kresol hingegen, wo eine intramolekulare H-Brücke nicht möglich ist, ändert sich das Bild des Spektrums (siehe Fig. 8), wie auch die Lage der OH-Linie, trotz dem in ortho-Stellung eingeführten Substituenten.

Werden die gemessenen chemischen Verschiebungen der ortho-Protonen wirklich durch die H-Bindung verursacht, so muss sich die Gleichgewichtskonstante K aus der in Fig. 9 eingezeichneten Tangente berechnen lassen (siehe Abschnitt 3.3, I. Teil).

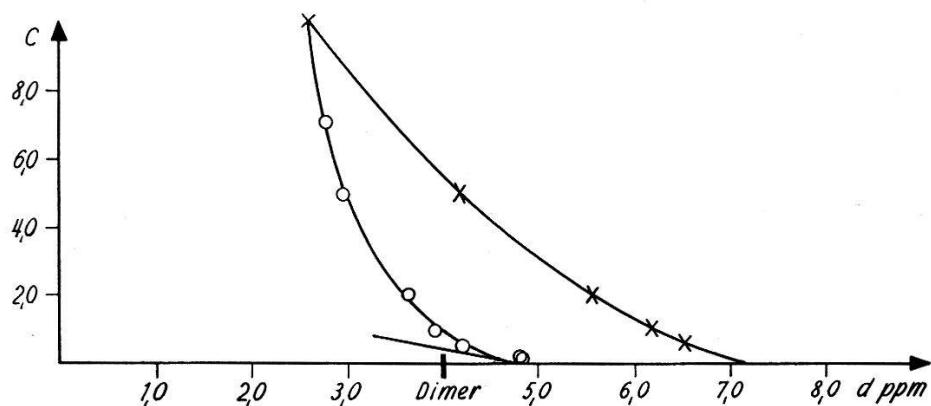


Fig. 9

Chemische Verbindung d zwischen der ortho- und der meta-Linie von *p*-Cl-Phenol in CCl_4 (\circ) und in C_6H_6 (\times). Die meta-Linie liegt bei $d = 0$.

Aus $(d(\Delta\sigma)/dC)_{C=0} = -1,6 \text{ ppm Mb}^{-1}$ und mit $\Sigma'_D = 0,073 \text{ ppm}$ erhalten wir $K = (11 \pm 2) \text{ Mb}$.

Σ'_D ist die totale chemische Verschiebung der ortho-Linie zwischen der Dimer- und der Monomerlage.

Dieser Wert stimmt mit dem aus der chemischen Verschiebung³) der OH-Linie bestimmten $K = (9 \pm 4)$ innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Es wurde schon an anderer Stelle gezeigt³²), dass in Anisol, wo keine H-Bindung stattfinden kann, auch keine wesentliche vom Lösungsmittel abhängige Veränderung des Spektrums feststellbar ist. Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, dass sich das Kernresonanzspektrum des Benzylalkohols, bei dem die OH-Gruppe durch eine CH_2 -Gruppe vom Ring getrennt ist, nicht ändert. Die Ringlinie bleibt bei jeder Konzentration

und in jedem Lösungsmittel trotz H-Brückenbindung scharf. Auch das Ringspektrum von Cyclohexanol verändert sich nicht in den verschiedenen Lösungsmitteln. Das bedeutet, dass sich der Einfluss der OH-Brücke über Bindungen ohne π -Elektronen nicht ausbreiten kann. Die OH-Linie des Benzylalkohols zeigt gleiches Verhalten wie diejenige aliphatischer Alkohole.

Die bei der Bildung von H-Brücken beobachteten chemischen Verschiebungen der ortho-Linie könnten zum Teil auch mit der Polarisation der OH-Bindung verbunden sein. Dadurch, dass sich die Ladung am Sauerstoff der OH-Bindung um ΔQ vergrössert, ändert sich das elektrische Feld am Ort der ortho-Protonen. Die Rechnung, in gleicher Weise durchgeführt wie in Abschnitt 3.2, I. Teil, ergibt eine chemische Verschiebung von rund 0,001 ppm. Dieser Einfluss kann somit vernachlässigt werden.

Diskussion

Man würde erwarten, dass auch im Infrarotspektrum Veränderungen der entsprechenden CH-Schwingungsbanden auftreten. BECKER⁴³⁾ hat im Infrarotspektrum von Alkoholen schwache Verschiebungen der CH-Banden beobachtet und als eine durch die H-Brücke hervorgerufene Störung interpretiert. Der Effekt ist jedoch klein und wurde nicht quantitativ untersucht. Die Messungen von MECKE³⁸⁾ ergeben keine merkliche Beeinflussung der CH-Schwingungsbanden der Phenole durch die verschiedenen Lösungsmittel. Die Kernresonanzspektroskopie scheint zur Untersuchung von Lösungsmitteleinflüssen in aromatischen Systemen die empfindlichere Messmethode zu sein, mit der präzisere Aussagen gemacht werden können als mit der Infrarotspektroskopie.

Wie wir gesehen haben, kann bei der Untersuchung der Spektren von aromatischen Verbindungen die Wahl des Lösungsmittels eine wesentliche Rolle spielen. Speziell bei der Behandlung von Problemen, die zur Strukturaufklärung dienen, sollten wenn möglich indifferente Lösungsmittel gewählt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde durch finanziellen Beitrag des Schweiz. Nationalfonds unterstützt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. HUBER, danke ich für sein Interesse und seine unermüdliche Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. LABHART bin ich für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung der Arbeit und Herrn Dr. P. DIEHL für anregende Diskussionen zu grossem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

- 1) U. LIDDEL und N. F. RAMSEY, J. chem. Phys. 19, 1608 (1951).
- 2) H. S. GUTOWSKY und A. SAIKA, J. chem. Phys. 21, 1688 (1953). – M. HUGGINS, G. PIMENTEL und J. SHOOLERY, *ibid.* 23, 1244 (1955).
- 3) M. HUGGINS, G. PIMENTEL und J. SHOOLERY, J. phys. Chem. 60, 1311, 1615 (1956).
- 4) M. SAUNDERS, J. chem. Phys. 29, 1319 (1958).
- 5) A. D. COHEN und C. REID, J. chem. Phys. 25, 790 (1956).
- 6) P. DIEHL, Helv. Phys. Acta 30, 91 (1957).
- 7) E. BECKER, U. LIDDEL und J. SHOOLERY, J. mol. Spektr. 2, 1 (1958).
- 8) L. REEVES und W. G. SCHNEIDER, Trans. Faraday Soc. 54, 314 (1958).
- 9) L. REEVES und W. G. SCHNEIDER, Can. J. Chem. 35, 251 (1957).
- 10) M. R. FREYMAN *et al.*, Arch. Sci., Vol. 12, 207 (1959).
- 11) *Hydrogen Bonding* (Pergamon Press, Hadzi ed. (1959)).
- 12) C. G. CANNON, Spektrochim. Acta 10, 341 (1958).
- 13) P. C. MCKINNEY und G. M. BARROW, J. chem. Phys. 31, 294 (1959).
- 14) H. TSUBOMURA, J. chem. Phys. 23, 2130 (1955); 24, 927 (1956).
- 15) L. HOFACKER, 11 S. 375, Z. Naturf. 13a, 1044 (1958). – Z. Elektrochem. 61, 1048 (1957).
- 16) L. PAOLONI, J. chem. Phys. 30, 1045 (1959).
- 17) E. R. LIPPINCOTT und R. SCHRÖDER, J. chem. Phys. 23, 1099, 1131 (1955).
- 18) C. REID, J. chem. Phys. 30, 182 (1959).
- 19) G. PIMENTEL und A. L. MC CLELLAN, *Hydrogen Bond* (W. H. FREEMAN & Co.).
- 20) M. J. STEPHEN, J. Mol. Phys. 1, 223 (1958).
- 21) G. MAVEL, J. Phys. Radium 20, 834 (1959).
- 22) J. A. POPPLE, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, *High resolution nuclear magnetic resonance* (Mc Graw-Hill Book Comp.), S. 404 ff.
- 23) W. GORDI, J. chem. Phys. 9, 204 (1941), J. Amer. chem. Soc. 52, 5115 (1930).
- 24) L. W. REEVES, Can. J. Chem. 38, 1249 (1960).
- 25) L. J. BELLAMY *et al.*, Trans. Faraday Soc. 54, 1120 (1958).
- 26) G. R. WILKINSON, Proc. Royal Soc., Vol. 255 (1960).
- 27) Siehe 11), S. 71.
- 28) Siehe 22), S. 145 ff.
- 29) I. GRÄNACHER, Helv. Phys. Acta 31, 734 (1958).
- 30) C. A. COULSON, *Valence* (Clarendon Press), S. 40.
- 31) Siehe 22), S. 413.
- 32) P. DIEHL und I. GRÄNACHER, Helv. Phys. Acta 32, 288 (1959).
- 33) I. GRÄNACHER und P. DIEHL, Arch. Sci. 12, 238 (1959).
- 34) M. CHARTON-KÖCHLIN und M. LEROY, J. Chim. Phys. (1959), S. 850.
- 35) S. CLOUGH, J. Mol. Phys. 2, 349 (1959).
- 36) S. FORSEN, J. chem. Phys. 31, 852 (1959).
- 37) R. MECKE, Z. Elektrochem. 52, 268 (1948); Disc. Faraday Soc. 9, 161 (1950).
- 38) W. LÜTTKE und R. MECKE, Z. Elektrochem. 53, 241 (1949).
- 39) C. v. PLANTA, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Privatmitteilung.
- 40) A. A. BOTHNER-BY und R. GLICK, J. chem. Phys. 26, 1651 (1957). – C. E. JOHNSON und F. A. BOVEY, J. chem. Phys. 29, 1012 (1958). – R. Mc-WEENY, J. Mol. Phys. 1, 311 (1958).
- 41) L. KUHN, J. Amer. chem. Soc. 74 II, 2492 (1952).
- 42) K. WIDOM, J. Amer. chem. Soc. 79, 1383 (1957).
- 43) Siehe 11), S. 160.
- 44) P. L. CORIO *et al.*, J. mol. Spektr. 3, 592 (1959).

- 45) Siehe 11), S. 163.
- 46) B. PULLMANN, *Les Theories Electroniques de la Chimie Organique* (Masson & Co.), S. 40 ff.
- 47) A. D. BUCKINGHAM, Can. J. Chem. 38, 300 (1960).
- 48) H. F. HAMEKA, Nuovo Cim. XI, 382 (1959). – J. Mol. Phys. 1, 203 (1958); 2, 64 (1959).
- 49) T. W. MARSHALL und J. A. POPLE, J. Mol. Phys. 1, 199 (1958). – W. G. SCHNEIDER *et al.*, J. chem. Phys. 28, 601 (1958).
- 50) A. D. BUCKINGHAM, J. Mol. Phys. 3, 219 (1960).
- 51) T. SCHAEFER und W. G. SCHNEIDER, J. chem. Phys. 32, 1218 (1960).
- 52) L. PAOLONI, J. chem. Phys. 30, 1055 (1959), Table III, Sequence II.