

報 文

芳香核と分子間水素結合しているフェノールO - Hの赤外線振動数シフト

加 藤 時 信

多くのモノ及びポリ置換ベンゼンやナフタレンの核 - 電子との水素結合に基づくフェノールO - Hの振動数シフト(ν_{OH})が p とよりも $(m + p)/2$ と良い直線関係にあつた。この結果はOH.....型水素結合が - 錯体の構造を持つことを示唆する。OH.....型水素結合はヘキサメチルベンゼン、ヘキサエチルベンゼン及びラウリルベンゼン等においても立体障害を受けないから、逆に ν_{OH} 対 $(m + p)/2$ の関係式から或る置換基の $m + p$ を推定することができる。N,N - Di - Alkylaniline や hindered phenol は四塩化炭素希薄溶液では - 塩基としてのみ作用した。

1 緒 言

アリールエーテル^{1,2)}やN,N -ジメチルアニリン²⁾³⁾が水素結合するとき2官能性プロトン受容体として作用することがしばしば報告されている。この場合の2つの塩基中心はベンゼン環の - 電子とOやN原子の孤独電子対であることが予想されていた。最近WaylandとDrago⁴⁾はこの予想を次の様にして証明している。即ち、種々のモノ置換ベンゼンとの水素結合に基づくフェノールOH伸縮振動スペクトルを四塩化炭素中で測定して、2つの結合OH伸縮振動吸収帯の内、高波数側の吸収帯の振動数($\nu_{OH(1)}$)はベンゼン環に対する置換基の定数 p と直線関係にあり、低波数側の吸収帯の振動数($\nu_{OH(2)}$)はOやS原子の上の置換基に関する定数 *と直線関係にある報告している。

ところが、このWaylandとDragoの結果によると、OH.....型水素結合は - 又は p - 位に極在化して起ることになるが、IR^{5),6)}, NMR^{7),8)}及びX - 線⁹⁾による研究によれば、モノ置換ベンゼンをプロトン受容体とする場合、OH.....型水素結合は極在化して起るのではなくて、環全体の - 電子が関与する、いわゆる - 錯体の構造を持っていると考えられている。

従って $\nu_{OH(2)}$ と関連づけるべき置換基定数は環全体の - 電子に関係するものでなければならない。

そこで多くのモノ及びポリ置換ベンゼンならびにナフタレン存在下におけるフェノール OH の伸縮振動スペクトルの変化を四塩化炭素中で測定して検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

試薬の大部分は市販品を通常の方法(蒸溜、再結晶等)で精製したものを用い、沸点、融点、分光学的方法およびガスクロマトグラ法によって純粋であることを確かめたのち測定に供した。ヘキサエチルベンゼン(Eastman Kodak Co.)は純品として使用した。p-Di *tert*-butylbenzene, -F luoronaphthalene 及びN,N,2,6-Tetramethylani line は合成して使用に供した。P seudocumene, 1,3,5-Triethylbenzene, p- *tert*-Butyltoluene, Resorcin dimethylether 及び o-Chlor oanisole は分取ガスクロによって精製した。オイルエロ-AB [C₆H₅N=NC₆H₄NH₂(p)]乾燥物中 99.9% 及びオイルエロ-OB [CH₃C₆H₄N=NC₁₀H₈NH₂(o,o')]乾燥物中 99.9%]は国立衛生試験所標準品を乾燥して使用した。

2.2 装 置

置換芳香族の四塩化炭素溶液中でのフェノールOH伸縮振動スペクトルは日本分光のDS402-G型回折格子自記赤外分光光度計によって測定した。

2.3 測定方法

スペクトル測定の大部分は岩塩板の 2 mmセルを用いて行った。スペクトルスリット巾は 300 ~ 300 cm⁻¹ で 1.7 ~ 3 m に保った。フェノール濃度は約 0.015 モルに保った。

* 大阪税關分析室：大阪市港区三条通4 - 55

芳香核と分子間水素結合しているフェノール OH の赤外線振動数シフト

2.4 測定値の処理

波数較正はフェノール、アンモニア、Indene 及び *tert*-Butylhydroperoxide を用いて行った。

フェノールとプロトン受容体の各々に対して、プロトン受容体の濃度変化に対する OH の変化¹⁰⁾は塩基濃度を 0.1~2 モルの間で変えて測定することによってチェックした。アルキルベンゼンがプロトン受容体として用いられた場合の結合 OH 伸縮振動はほぼ一定であつたが、他の置換基を持つ場合はベース濃度によって OH の大きな変化がしばしば観測された。このような場合にはベースの無限稀釈への外挿法によって最終の OH 値とした。ハロゲン化ベンゼンがベースとして用いられた場合にはフェノールのフリー-OH バンドの低波数側にショ

ルダーとして現われた。これは計算によって分解した (the Lorentz function)。

測定の誤差限界はシャープな吸収バンドで ± 2 cm⁻¹ (< 100 cm⁻¹)、ブロードな吸収バンドで ± 8 cm⁻¹ (> 100 cm⁻¹) であった。

四塩化炭素溶液でのフェノールのフリー-OH 伸縮振動数は 3611 cm⁻¹ として OH を算出した。

3 結 果

四塩化炭素中に芳香族プロトン受容体を溶かした溶液中でのフェノールの OH のデータを 2 種の置換基定数の総計とともに Table 1 に示した。

Table 1 .Phenol Frequency Shift^{a)} and Hammett Substituent Constants^{b)} for Aromatic Bases in Carbon Tetrachloride Solution.

(a) Alkyl Benzenes

No	Proton Acceptors	$\Delta \nu_{OH}, \text{cm}^{-1}$		$\Sigma \sigma_p$	$\frac{\sigma_m + \sigma_p}{2}$
		π	n		
1	C ₆ H ₆	49 ^{c)}	49 ^{d)}	—	0 0
2	C ₆ H ₅ CH ₃	58 ^{c)}	56 ^{d)}	—	-0.170 -0.119
3	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (o)	68 ^{c)}	—	—	-0.340 -0.240
4	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (m)	69 ^{c)}	—	—	-0.340 -0.240
5	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (p)	69 ^{c)}	—	—	-0.340 -0.240
6	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃ (1, 2, 4)	78	—	—	-0.510 -0.360
7	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃ (1, 3, 5)	78 ^{c)}	—	—	-0.510 -0.360
8	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₄ (1, 2, 4, 5)	85 ^{c)}	—	—	-0.680 -0.480
9	C ₆ H(CH ₃) ₅	99	—	—	-0.850 -0.600
10	C ₆ (CH ₃) ₆	106 ^{c)}	—	—	-1.020 -0.720
11	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	59 ^{c)}	—	—	-0.151 -0.097
12	C ₆ H ₄ (C ₂ H ₅) ₂ (mix t.) ^{e)}	70	—	—	-0.302 -0.194
13	C ₆ H ₃ (C ₂ H ₅) ₃ (1, 3, 5)	78	—	—	-0.453 -0.291
14	C ₆ H ₃ (C ₂ H ₅) ₃ (mix t.) ^{f)}	77	—	—	-0.453 -0.291
15	C ₆ (C ₂ H ₅) ₆	97	—	—	-0.906 -0.582
16	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	55 ^{c)}	—	—	-0.151
17	CH ₃ C ₆ H ₄ OH(CH ₃) ₂ (p)	72	—	—	-0.321
18	C ₆ H ₄ [OH(CH ₃) ₂] ₂ (mix t.) ^{g)}	69	—	—	-0.302
19	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₃	60 ^{c)}	—	—	-0.197 -0.159
20	CH ₃ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃ (p)	72	—	—	-0.367 -0.278
21	C ₆ H ₄ [C(CH ₃) ₃] ₂ (p)	73	—	—	-0.394 -0.316
22	C ₆ H ₄ (CH ₂) ₄ (1, 2)	70	—	—	-0.477
23	C ₆ H ₅ C ₆ H ₁₁ (cyclo)	64	—	—	
24	C ₆ H ₅ C ₁₂ H ₂₅	62 ^{c)}	—	—	

報 文 : 加 藤

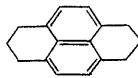
(b) Other Substituted Benzenes

No.	Proton Acceptors	$\Delta \nu_{OH}, cm^{-1}$				$\Sigma \sigma_p$	$\frac{\sigma_m + \sigma_p}{2}$
		π	n	150	165 ^{d)}		
2 5	C ₆ H ₅ OCH ₃	54	58 ^{d)}	150	165 ^{d)}	-0.268	-0.077
2 6	C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ (o)	30 ~ 40		134		-0.536	-0.154 +0.460 ^{h)}
2 7	C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ (m)	69		167		-0.536	-0.154
2 8	C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ (p)	54		157		-0.536	-0.154
2 9	C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₃ (1,3,5)	64		146		-0.804	-0.231
3 0	CH ₃ C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	68		175		-0.438	-0.196
3 1	C ₁ C ₆ H ₄ OCH ₃ (o)	26		89		-0.041	+0.223 +0.415 ⁱ⁾
3 2	C ₁ C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	37		145		-0.041	+0.223
3 3	C ₆ H ₅ OC ₂ H ₅	58 ^{j)}		163 ^{j)}		-0.250	+0.050
3 4	C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₅) ₂ (p)	71		189		-0.500	-0.100
3 5	O ₂ NC ₆ H ₄ OC ₂ H ₅ (p)	-		93		+0.528	+0.694
3 6	C ₆ H ₅ SCH ₃	49 ^{k)}	49d)	160 ^{k)}	170d)	-0.047	+0.048
3 7	CH ₃ C ₆ H ₄ SCH ₃ (p)	59 ^{k)}		173 ^{k)}		-0.217	-0.071
3 8	C ₁ C ₆ H ₄ SCH ₃ (p)	33 ^{k)}		151 ^{k)}		+0.180	+0.348
3 9	C ₆ H ₅ OC ₆ H ₅	54 ^{j)}	52 ^{d)}	119 ^{j)}	125d)	-0.028	
4 0	C ₆ H ₅ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅	56 ^{j)}		237 ^{j)}			
4 1	C ₆ H ₅ SC ₂ H ₅	42 ^{k)}		141 ^{k)}			
4 2	C ₆ H ₅ SC ₆ H ₄ CH ₃ (p)	43 ^{k)}		141 ^{k)}			
4 3	C ₆ H ₅ SC ₆ H ₄ Cl (p)	53 ^{k)}		128 ^{k)}			
4 4	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	52 ^{c)}		-		+0.009	+0.113
4 5	C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ (o)	52 ^{c)}		-		+0.018	+0.225
4 6	C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ (m)	56 ^{c)}		-		+0.018	+0.225
4 7	I ndene	57		-			
4 8	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	59		-			
4 9	C ₆ H ₅ NCS	20		85			
5 0	C ₆ H ₅ NCO	31		180			
5 1	C ₆ H ₅ NHCH ₃	73		m)		-0.592	-0.447
5 2	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	70		-		-0.600	-0.406
5 3	C ₆ H ₅ N(C ₂ H ₅) ₂	76	67 ^{l)}	-			
5 4	C ₆ H ₅ N(C ₄ H ₉ ⁿ) ₂	82		-			
5 5	CH ₃ C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ (o)	73		m)		-0.770	-0.525 -0.330 ⁿ)
5 6	CH ₃ C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ (m)	90		m)		-0.770	-0.525
5 7	CH ₃ C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ (p)	86		m)		-0.770	-0.525
5 8	CH ₃ C ₆ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂ (m)	93		m)			
5 9	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ N(CH ₃) ₂ (2,6)	78		m)		-0.940	-0.644 -0.451 ^{o)}
6 0	C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅	45		274		+0.640	
6 1	C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₄ NH ₂ (p)	51				-0.020	
6 2	C ₆ H ₅ N=N ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	49		156	311	+0.372	

芳香核と分子間水素結合しているフェノール OH の赤外線振動数シフト

No.	Proton	Acceptors	$\Delta \nu_{\text{OH}}, \text{cm}^{-1}$		$\Sigma \sigma_p$	$\frac{\sigma_m + \sigma_p}{2}$
			π	n		
6 3	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	(m, m')	49	297		
6 4	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2$	(o, o')	52			
6 5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNC}_6\text{H}_5$		45	435		
6 6	$\text{OHC}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$	(2, 6)	77	—	-0.751	-0.496
6 7	$\text{OHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{O}(\text{CH}_3)_3)_2$	(4, 2, 6)	81	—	-0.921	-0.614
6 8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$		38	—	+0.062	+0.199
6 9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$		33	39 ^d)	+0.227	+0.300
7 0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$		37	40 ^d)	+0.232	+0.311
7 1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$		38	—	+0.276	+0.314
7 2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$		62 ^d)	129 ^d)	-0.357	-0.179
7 3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$		48 ^d)	130 ^d)	+0.04 ^d)	
7 4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$		44	—	+0.184	

(c) Naphthalenes

No.	Proton	Acceptors	$\Delta \nu_{\text{OH}}, \text{cm}^{-1}$		$\Sigma \sigma_p$	$\frac{\sigma_m + \sigma_p}{2}$
			π	n		
7 5	$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{Naphthalene})$		48 ^c)	—	0	0
7 6	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$	(d)	53 ^c)	—	-0.170	-0.119
7 7	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$	(β)	54 ^c)	—	-0.170	-0.119
7 8	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)_2$	(2, 3)	58 ^c)	—	-0.340	-0.240
7 9	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)_2$	(2, 6)	59 ^c)	—	-0.340	-0.240
8 0	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH})_2$	(1, 8)	51	—		
8 1	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_2)_2$	(1, 8)	58 ^c)	—		
8 2			69 ^c)	—		
8 3	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$	(d)	37	—	+0.227	+0.300
8 4	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}$	(β)	40	—	+0.062	+0.199
8 5	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCCH}_3$	(d)	44	134	-0.268	-0.077
8 6	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCCH}_3$	(β)	45	134	-0.268	-0.077

a) Phenol OH frequency in COl_4 is 3611cm^{-1} . b) H.H.Jaffe,Chem.Revs.,53,222 (1953).

c) Ref.6. d) Ref.4. e) :m:p=1:3:6 from v.p.c. f) Two component (4:5.5) from v.p.c.

g) m:p=2.1 from v.p.c.h) $m_i (m\text{C1} + p\text{C1}) / 2 + m\text{CCH}_3$ j) Z.Yoshida and E.Osawa

J.Am.Chem.Soc.,in press. k) Z.Yoshida and H.Miyoshi,J.Chem.Soc.Japan,Ind.Chem.

Sec.(KogyoKagaku Zasshi),in press. l) T.Gramstad,Acta Chem.Scand.,16,807 (1962).

m) Very weak and broad absorption centered at around 3200cm^{-1} .n) $(m\text{CH}_3 + p\text{CH}_3) / 2 + m\text{N}(\text{CH}_3)_2$

o) $2 \times (m\text{CH}_3 + p\text{CH}_3) / 2 + m\text{N}(\text{CH}_3)_2$

先づ第1に Wayland と Dragg⁴⁾が行った様に OH()のデータ(Table 1 (a),(b))をプロトン受容体の環の置換基に対する定数 p に対してプロットしてみた。Fig.1 に見られるように、置換基の数と種類を増すと最早直

線関係を示さなくなる。

特にずれの著しいのが、アルコキシ基を持つ場合であつて、これらは m と p が非常に異なる。そこで m を考慮に入れることにして $(m + p) / 2$ に対して OH()

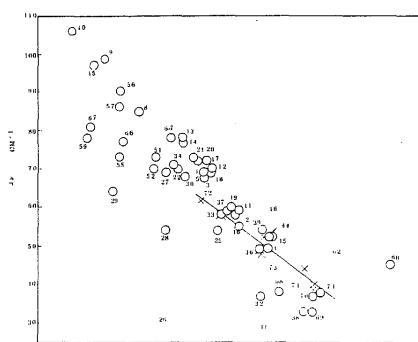


Fig.1 Plots of $\text{OH}(\text{cm}^{-1})$ for Phenol vs. the sum of donors in Table I(a), (b).
- x - Taken from Wayland and Drago (Ref.4)

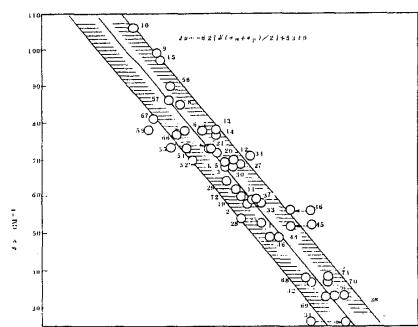


Fig.2 Plots of $\text{OH}(\text{cm}^{-1})$ for phenol vs. the sum of $(\sigma_m + \sigma_p)/2$ for donors in Table 1 (a), (b).

()を再プロットすると、Fig.2 のように良い直線関係が得られた。最少二乗法によって実験式(1)を得た。

$$\Delta \nu = -6.2 \sum \frac{\sigma_m + \sigma_p}{2} + 53 \pm 9 \quad (1)$$

o - ,m - terphenyl (No.45,46),**o** - Chloroanisole (No.31) N,N-Dimethyl 1-o-toluidine (No.55)及びN,N,2,6-Tetramethyl xylidine(No.59)に対するプロットは式(1)の信頼限界(信頼限界 95%)に入らなかった。 $\text{OH}(\text{cm}^{-1})$ を $(\sigma_m + \sigma_p)/2$ に対してプロットする場合、terphenyl は，bis-phenyl benzene と云うより bi-phenyl benzene と考えると信頼限界に入った。**o** - Chloroanisol, N,N - Dimethyl - o - toluidine 及びN,N,2,6 - tetramethylxylidine は **o** - 位の置換基による立体障害による共鳴の弱まりを考慮して、それぞれ、

$(\sigma_m^C + \sigma_p^C)/2 + \sigma_{\text{OCH}_3}$ (No.31), $(\sigma_m^C + \sigma_p^C)/2 + \sigma_{\text{N(CH}_3)_2}$ (No.55), $2 \times (\sigma_m^C + \sigma_p^C)/2 + \sigma_{\text{N(CH}_3)_2}$ (No.59) とかりに計算すると信頼限界に入った。

スペクトルの1例を Fig.3, Fig.4 に示す。パラメトキシアゾベンゼン(No.62, Fig.4)をプロトン受容体にした場合、フェノールの OH が 4 本得られた。

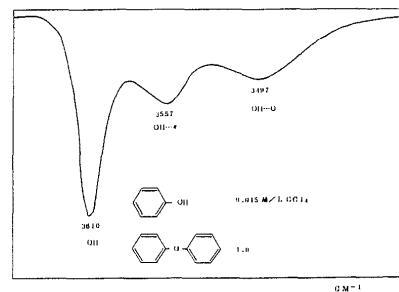


Fig.3 OH stretching absorption spectrum of 0.015M of phenol in the presence of 1.0M of diphenyl ether in CCl₄.

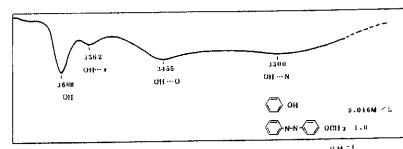


Fig.4 OH stretching absorption spectrum of 0.016M of phenol in the presence of 1.00M of q - Methoxyazobenzene in CCl₄.

Acetophenone, Safrole, iso - Safrole, Methyl Cinname, Benzaldehyde, Methyl Phenyl acetate, Benzo nitrile, Methyl - p - Toluen sulfonate, Phenyl acetate, Styrene - oxide 及び Methyl Benzoate をプロトン受容体とした場合結合 OH バンドが 3460 cm⁻¹ と 3,390 cm⁻¹を中心には 2 本現われた。これは両方とも OH O 結合バンド¹¹⁾と思われる。

$\text{OH}(\text{cm}^{-1})$ に対する $(\sigma_m + \sigma_p)/2$ のプロットをベンゼン置換体と同様にナフタレン(Table 1(c))に対してあてはめると Fig.5 の様な直線が得られた。最少二乗法によって実験式(2)を得た。

$$\Delta \nu = -4.4 \sum \frac{\sigma_m + \sigma_p}{2} + 47 \pm 6 \quad (2)$$

芳香核と分子間水素結合しているフェノール OH の赤外線振動数シフト

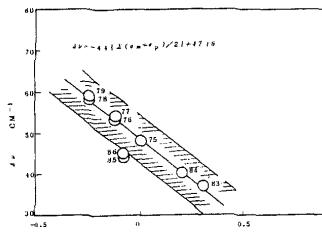


Fig.5 Plos Fig.5 Plots of $\Delta\nu(\text{OH})$ () for phenol vs. the sum of $(\Delta\nu_m + \Delta\nu_p)/2$ for - donors in Table 1(c).

4 考 察

OH () が p とよりも $\text{m} + \text{p}$ と良い直線関係にあると云うことは $\text{OH} \dots \text{A}$ 型水素結合が O - 又は p - 位に極在化して起るのではなく、環の - 電子全体が関与することを云唆する。このことは IR^{5), 6)}, NAR^{7), 8)} 及び X - 線⁹⁾ によって得られた結論と一致する。

式(1)の誤差範囲はかなり大きいけれども、この式を用いることによって或る置換基の未知の $\text{m} + \text{p}$ を推定することができる。 $\text{OH} \dots \text{A}$ 型水素結合は Hexaethylbenzene や P - Di - tert - Butyl Benzene においても立体障害を受けない。

N - アルキルアニリン類の - 電子が N 上の孤独電子対よりも四塩化炭素中でフェノールとの水素結合を作り易いことが確認された。N - アルキルアニリン類のプロトン化は N 上のみに起る。一方アルコキシベンゼン類はプロトン化が環のみに起るのに対して水素結合の場合 O と - 電子の両方がプロトン受容体として作用する。このように水素結合とプロトン化は必ずしも一致しないことが確認された。

2,6 - Di - tert - Butyl Phenol 及び 2,6 - Di - tert - Butyl Cresal の O 孤独電子対に対する OH はこれらの濃度が $0 \sim 1\text{M}$ 迄では観測されなかった。従ってこれら hindered phenol は水素結合のプロトン受容体としては 1M 程度迄では 塩基として働く。

5 おわりに

この報文は日本化学会第 19 年会（東京，1966）にて発表したもの及び J. Am. Chem. Soc. に投稿中のものの内容も含む。

本研究にあたり、終始懇篤な指導を与えられた京都大学工学部吉田善一教授、大沢映二助手に対し、ここに謹んで感謝の意を表する。

文 献

- (1) R.West,L.S.Whatley and K.J.Lake,J.Am.Chem.Soc.,**83**,761 (1961)
- (2) (a) L.J.Bellamy and R.L.Williams,Trans.Faraday Soc.,**55** 220 (1959);(b)L.J.Bellamy, H.E.Hallam and R.L.Williams,Trans.Faraday Soc.,**54**,1120 (1958).
- (3) L.J.Bellamy and R.L.Williams,Proc.Roy.Soc.,A**254**,119 (1960).
- (4) B.B.Wayland and R.S.Drago,J.Am.Chem.Soc.,**86**,5240 (1964).
- (5) Z.Yoshida and E.Osawa,J.Am.Chem.Soc.,**87**,1467 (1965).
- (6) Z.Yoshida,E.Osawa,N.Ishibe,T.Kobayashi and T.Kato,*jbd*,in application.
- (7) L.W.Reeves and W.G.Schneider,Can.J.Chem.,**35**,251 (1957).
- (8) R.J.Abraham,Mol.Phys.,**4**,367 (1961).
- (9) A.T.McPhail and G.A.Sim,Chem.Commun.,**1965**,124.
- (10) A.Allerhand and P.Von R.Schleyer.,J.Am.Chem.Soc.,**85**,371 (1963).
- (11) H.Fritzsche,Spectrochim.Acta,**21**,799(1965).

Infrared Frequency Shift of Phenol Due to Intermolecular Hydrogen Bonding with Aromatics

TOKINOBU KATO

(Osaka Customs Laboratory, 4 - 55 Sanjo - dori, Minato - Ku, Osaka - city.)

It was found that the frequency shifts $\Delta\nu(\text{OH})$ of phenol due to hydrogen bonding with the ring - electrons of a number of mono - and poly - substituted benzenes and naphthalenes

relate linearly with $(\sigma_m + \sigma_p) / 2$, rather than with σ_p . This result substantiates the indiscriminative configuration of the weak complex between phenol and σ -bases. The σ vs. $(\sigma_m + \sigma_p) / 2$ relation is not disturbed when highly sterically crowded aromatic bases like hexaethyl benzene was included, so that it offers a simple method of estimating approximate $\sigma_m + \sigma_p$ values of substituents. N,N-di-Alkylamino lines and hindered phenol were found to act solely as σ -bases in dilute carbon tetrachloride solutions.

(Received May 31, 1966)