

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 π -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 ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) が $\Sigma\sigma_p$ とよりも $\Sigma(\sigma_m + \sigma_p)/2$ と良い直線関係にあった。この結果は OH $\cdots\pi$ 型水素結合が π -錯体の構造を持つことを示唆する。OH $\cdots\pi$ 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 $\Delta\nu_{\text{OH}}$ 対 $\Sigma(\sigma_m + \sigma_p)/2$ の関係式から或る置換基の $\sigma_m + \sigma_p$ 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 π -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 π -電子と O や N 原子の孤対電子対と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 ($\Delta\nu_{\text{OH}(n)}$) はベンゼン環に対する置換基の定数 σ_p と直線関係にあり、低波数側の吸収帯の振動数 ($\Delta\nu_{\text{OH}(n)}$) は O や S 原子の上の置換基に関する定数 $\Sigma\sigma^*$ 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 $\cdots\pi$ 型水素結合は σ -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 $\cdots\pi$ 型水素結合は極在化して起るのではなく、環全体の π -電子が関与する、いわゆる π -錯体の構造を持っていると考えられている。

従って $\Delta\nu_{\text{OH}(n)}$ と関連づけるべき置換基定数は環全体の π -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)で精製したものをを用い、沸点、融点、分光学的方法およびガスクロマトグラフ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 *tejt* -butylbenzene, β -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- *tejt* , -Butyltoluene, Resorcin dimethylether 及び o-Chloroanisole は分取ガスクロによって精製した。オイルエロー AB [$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (p)乾燥物中 99.9%] 及びオイルエロー OB [$\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2$ (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 $300\sim 300\text{cm}^{-1}$ で 1.7~3m に保った。フェノール濃度は約 0.015 モルに保った。

* 大阪税関分析室：大阪市港区三条通 4-55

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 $\Delta\nu_{OH}$ 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 伸縮振動数は一定であつたが, 他の置換基を持つ場合はベース濃度によって $\Delta\nu_{OH}$ 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への外挿法によって最終の $\Delta\nu_{OH}$ 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)。

$\Delta\nu$ 測定の誤差限界はシャープな吸収バンドで $\pm 2\text{cm}^{-1}$ ($<100\text{cm}^{-1}$), ブロードな吸収バンドで $\pm 8\text{cm}^{-1}$ ($>100\text{cm}^{-1}$) であった。

四塩化炭素溶液中でのフェノールのフリー-OH 伸縮振動数は 3611cm^{-1} として $\Delta\nu_{OH}$ 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 $\Delta\nu_{OH}$ のデータを 2 種の置換基数の総計とともに 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	$\Delta\nu_{OH}, \text{cm}^{-1}$		$\Sigma\sigma_p$	$\frac{\Sigma\sigma_m + \sigma_p}{2}$
		π	n		
1	C ₆ H ₆	49 ^{c)}	49 ^{d)}	—	0
2	C ₆ H ₅ CH ₃	58 ^{c)}	56 ^{d)}	—	-0.119
3	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (o)	68 ^{c)}	—	—	-0.240
4	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (m)	69 ^{c)}	—	—	-0.240
5	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (p)	69 ^{c)}	—	—	-0.240
6	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃ (1,2,4)	78	—	—	-0.360
7	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃ (1,3,5)	78 ^{c)}	—	—	-0.360
8	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₄ (1,2,4,5)	85 ^{c)}	—	—	-0.480
9	C ₆ H(CH ₃) ₅	99	—	—	-0.600
10	C ₆ (CH ₃) ₆	106 ^{c)}	—	—	-0.720
11	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	59 ^{c)}	—	—	-0.097
12	C ₆ H ₄ (C ₂ H ₅) ₂ (mixt.) ^{e)}	70	—	—	-0.194
13	C ₆ H ₃ (C ₂ H ₅) ₃ (1,3,5)	78	—	—	-0.291
14	C ₆ H ₃ (C ₂ H ₅) ₃ (mixt.) ^{f)}	77	—	—	-0.291
15	C ₆ (C ₂ H ₅) ₆	97	—	—	-0.582
16	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	55 ^{c)}	—	—	-0.151
17	CH ₃ C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂ (p)	72	—	—	-0.321
18	C ₆ H ₄ [CH(CH ₃) ₂] ₂ (mixt.) ^{g)}	69	—	—	-0.302
19	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₃	60 ^{c)}	—	—	-0.197
20	CH ₃ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃ (p)	72	—	—	-0.278
21	C ₆ H ₄ [C(CH ₃) ₃] ₂ (p)	73	—	—	-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)}	—	—	—

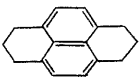
(b) Other Substituted Benzenes

No.	Proton Acceptors	$\Delta \nu_{OH}, cm^{-1}$				$\Sigma \sigma_p$	$\frac{\Sigma \sigma_m + \sigma_p}{2}$
		π		n			
25	C ₆ H ₅ OCH ₃	54	58 ^{d)}	150	165 ^{d)}	-0.268	-0.077
26	C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ (o)	30	~ 40	134		-0.536	-0.154 +0.460 ^{h)}
27	C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ (m)	69		167		-0.536	-0.154
28	C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ (p)	54		157		-0.536	-0.154
29	C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₃ (1,3,5)	64		146		-0.804	-0.231
30	CH ₃ C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	68		175		-0.438	-0.196
31	Cl C ₆ H ₄ OCH ₃ (o)	26		89		-0.041	+0.223 +0.415 ⁱ⁾
32	Cl C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	37		145		-0.041	+0.223
33	C ₆ H ₅ OC ₂ H ₅	58 ^{j)}		163 ^{j)}		-0.250	+0.050
34	C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₅) ₂ (p)	71		189		-0.500	-0.100
35	O ₂ NC ₆ H ₄ OC ₂ H ₅ (p)	—		93		+0.528	+0.694
36	C ₆ H ₅ SCH ₃	49 ^{k)}	49 ^{d)}	160 ^{k)}	170 ^{d)}	-0.047	+0.048
37	CH ₃ C ₆ H ₄ SCH ₃ (p)	59 ^{k)}		173 ^{k)}		-0.217	-0.071
38	Cl C ₆ H ₄ SCH ₃ (p)	33 ^{k)}		151 ^{k)}		+0.180	+0.348
39	C ₆ H ₅ OC ₆ H ₅	54 ^{j)}	52 ^{d)}	119 ^{j)}	125 ^{d)}	-0.028	
40	C ₆ H ₅ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅	56 ^{j)}		237 ^{j)}			
41	C ₆ H ₅ SC ₂ H ₅	42 ^{k)}		141 ^{k)}			
42	C ₆ H ₅ SC ₆ H ₄ CH ₃ (p)	43 ^{k)}		141 ^{k)}			
43	C ₆ H ₅ SC ₆ H ₄ Cl (p)	53 ^{k)}		128 ^{k)}			
44	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	52 ^{c)}		—		+0.009	+0.113
45	C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ (o)	52 ^{c)}		—		+0.018	+0.225
46	C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ (m)	56 ^{c)}		—		+0.018	+0.225
47	Indene	57		—			
48	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	59		—			
49	C ₆ H ₅ NCS	20		85			
50	C ₆ H ₅ NCO	31		180			
51	C ₆ H ₅ NHCH ₃	73		m)		-0.592	-0.447
52	C ₆ H ₅ N (CH ₃) ₂	70		—		-0.600	-0.406
53	C ₆ H ₅ N (C ₂ H ₅) ₂	76	67 ^{l)}	—			
54	C ₆ H ₅ N (C ₄ H ₉ ⁿ) ₂	82		—			
55	CH ₃ C ₆ H ₄ N (CH ₃) ₂ (o)	73		m)		-0.770	-0.525 -0.330 ⁿ⁾
56	CH ₃ C ₆ H ₄ N (CH ₃) ₂ (m)	90		m)		-0.770	-0.525
57	CH ₃ C ₆ H ₄ N (CH ₃) ₂ (p)	86		m)		-0.770	-0.525
58	CH ₃ C ₆ H ₄ N (C ₂ H ₅) ₂ (m)	93		m)			
59	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ N (CH ₃) ₂ (2,6)	78		m)		-0.940	-0.644 -0.451 ^{o)}
60	C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₅	45		274		+0.640	
61	C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₄ NH ₂ (p)	51				-0.020	
62	C ₆ H ₅ N=NC 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	$\Delta \nu_{OH}, \text{ cm}^{-1}$		$\Sigma \sigma_p$	$\Sigma \frac{\sigma_m + \sigma_p}{2}$
		π	n		
63	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (m, m')	49	297		
64	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2$ (o, o')	52			
65	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNC}_6\text{H}_5$	45	435		
66	$\text{OHC}_6\text{H}_3[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (2,6)	77	—	-0.751	-0.496
67	$\text{OHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (4,2,6)	81	—	-0.921	-0.614
68	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	38	—	+0.062	+0.199
69	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	33	39 ^{d)}	+0.227	+0.300
70	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	37	40 ^{d)}	+0.232	+0.311
71	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	38	—	+0.276	+0.314
72	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	62 ^{d)}	129 ^{d)}	-0.357	-0.179
73	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	48 ^{d)}	130 ^{d)}	+0.04 ^{d)}	
74	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	44	—	+0.184	

(c) Naphthalenes

No.	Proton Acceptors	$\Delta \nu_{OH}, \text{ cm}^{-1}$		$\Sigma \sigma_p$	$\Sigma \frac{\sigma_m + \sigma_p}{2}$
		π	n		
75	C_{10}H_8 (Naphthalene)	48 ^{c)}	—	0	0
76	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$ (d)	53 ^{c)}	—	-0.170	-0.119
77	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$ (β)	54 ^{c)}	—	-0.170	-0.119
78	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)_2$ (2,3)	58 ^{c)}	—	-0.340	-0.240
79	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)_2$ (2,6)	59 ^{c)}	—	-0.340	-0.240
80	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)_2$ (1,8)	51	—		
81	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_2)_2$ (1,8)	58 ^{c)}	—		
82		69 ^{c)}	—		
83	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$ (d)	37	—	+0.227	+0.300
84	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}$ (β)	40	—	+0.062	+0.199
85	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCH}_3$ (d)	44	134	-0.268	-0.077
86	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCH}_3$ (β)	45	134	-0.268	-0.077

a) Phenol ν_{OH} frequency in COCl_4 is 3611cm^{-1} . b) H.H.Jaffe, Chem.Revs.,53,222 (1953).

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

g) $m:p=2.1$ from v.p.c.h) $\Sigma \sigma_m$ i) $(\sigma_m\text{C1} + \sigma_p\text{C1})/2 + \sigma_m\text{CCH}_3$ 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.(Kogyo Kagaku Zasshi),in press. l) T.Gramstad, Acta Chem.Scand.,16,807 (1962).

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

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

先づ第1に Wayland と Dragg⁴⁾ が行った様に $\Delta \nu_{OH(\pi)}$ 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 $\Sigma \sigma_p$ 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って、これらは σ_m と σ_p が非常に異なる。そこで σ_m を考慮に入れることにして $\Sigma(\sigma_m + \sigma_p)/2$ に対して $\Delta \nu_{OH}$

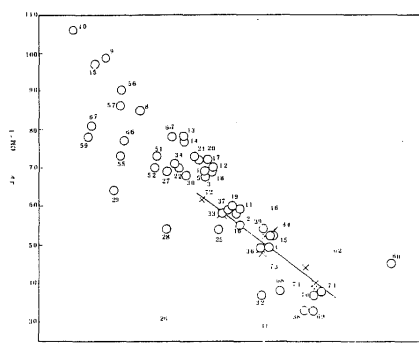


Fig.1 Plots of $\Delta\nu_{OH(\pi)}$ for Phenol vs. the sum of π -donors in Table 1(a) (b).
— x — Taken from Wayland and Drago (Ref.4)

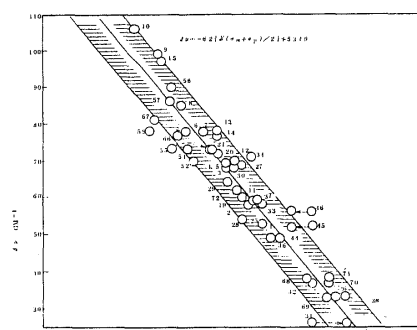


Fig.2 Plots of $\Delta\nu_{OH(\pi)}$ for phenol vs. the sum of $(\sigma_m + \sigma_p)/2$ for π -donors in Table 1 (a),(b).

(π)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。

$$\Delta\nu = -62 \frac{\sum \sigma_m + \sigma_p}{2} + 53 \pm 9 \quad (1)$$

o-m-terphenyl (No.45,46), o-Chloroanisole (No.31) N,N-Dimethyl-o-toluidine (No.55)及び N,N,2,6-Tetramethyl xylylidine(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。 $\Delta\nu_{OH(\pi)}$ を $\Sigma(\sigma_m + \sigma_p)/2$ 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-Chloroanisole, N,N-Dimethyl-o-toluidine 及び N,N,2,6-tetramethylxylylidine 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,

$(\sigma_m^{Cl} + \sigma_p^{Cl})/2 + \sigma_{mOCH_3}$ (No.31), $(\sigma_m^{CH_3} + \sigma_p^{CH_3})/2 + \sigma_{mN(CH_3)_2}$ (No.55), $2 \times (\sigma_m^{CH_3} + \sigma_p^{CH_3})/2 + \sigma_{mN(CH_3)_2}$ (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 ν_{OH} が 4 本得られた。

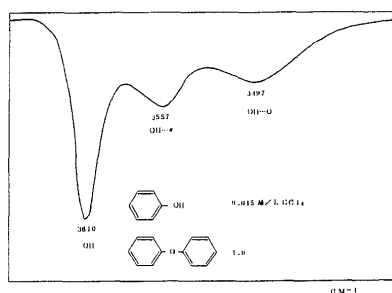


Fig.3 OH stretching absorption spectrum of 0.015M of phenol in the presence of 1.0M of diphenyl ether in CCl_4 .

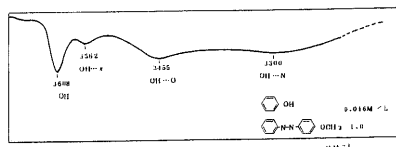


Fig.4 OH stretching absorption spectrum of 0.016M of phenol in the presence of 1.00M of p-Methoxyazobenzene in CCl_4 .

Acetophenone, Safrole, iso-Safrole, Methyl Cinnamate, Benzaldehyde, Methyl Phenyl acetate, Benzonitrile, Methyl-p-Toluene 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 3460cm^{-1} と 3390cm^{-1} を中心に 2 本現われた。これは両方とも OH $\cdots$ O 結合バンド¹¹⁾と思われる。

$\Delta\nu_{OH(\pi)}$ に対する $\Sigma(\sigma_m + \sigma_p)/2$ 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。

$$\Delta\nu = -44 \frac{\sum \sigma_m + \sigma_p}{2} + 47 \pm 6 \quad (2)$$

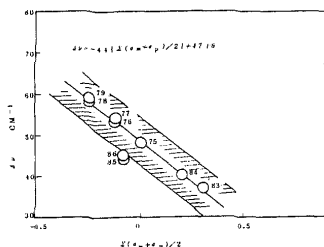


Fig.5 Plos Fig.5 Plots of $\Delta\nu_{OH}(\pi)$ for phenol vs. the sum of $(\sigma_m + \sigma_p)/2$ for π -donors in Table 1(c).

4 考 察

$\Delta\nu_{OH(\pi)}$ が σ_p とよりも $\sigma_m + \sigma_p$ と良い直線関係にあると云うことは OH $\cdots\pi$ 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 π -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 $\sigma_m + \sigma_p$ を推定することができる。OH $\cdots\pi$ 型水素結合は Hexaethyl benzene 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 π -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 π -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 Cresol の O 孤独電子対に対する $\Delta\nu_{OH}$ はこれらの濃度が 0~1M 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 1 M 程度迄では π 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) にて発表したものと及び J. Am. Chem. Soc. に投稿中のもの内容も含む。

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., **A254**, 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, *ibid.*, 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 Sanio-dori, Minato-Ku, Osaka-city.)

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

relate linearly with $\Sigma(\sigma_m + \sigma_p)/2$, rather than with $\Sigma \sigma_p$. This result substantiates the indiscriminative configuration of the weak complex between phenol and π -bases. The Δv vs. $\Sigma(\sigma_m + \sigma_p)/2$ 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-Alkylani lines and hindered phenol were found to act solely as π -bases in dilute carbon tetra-chloride solutions.

(Received May 31, 1966)