Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 31 (1958)

Heft: VII

Artikel: Einfluss der Lösungsmittel auf die chemische Verschiebung der OH-Gruppe im Kernresonanzspektrum von Phenolen

Autor: Gränacher, I.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112932

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: 05.07.2025

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

Einfluss der Lösungsmittel auf die chemische Verschiebung der OH-Gruppe im Kernresonanzspektrum von Phenolen

von **I. Gränacher**
Physikalische Anstalt der Universität Basel

(5. XII. 1958)

Zusammenfassung. Es wird die chemische Verschiebung der OH-Protonenresonanzlinie von Phenol, *p*-Chlorphenol und *o*-Chlorphenol in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. In Lösungsmitteln, die gute Protonenacceptoren sind, verschiebt sich die Linie nach kleinerem Feld, in den übrigen verschiebt sie sich nach grösserem Feld. Die Aktivierungsenergie des Protonenaustausches zwischen Phenol und Methanol wurde gemessen, sie beträgt $E_a = 5 \pm 1$ kcal/Mol.

Die chemische Verschiebung der OH-Linie von aliphatischen Alkoholen[1)2)3)] und organischen Säuren[4)] in verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. in Kohlenwasserstoffen, wurde schon von verschiedenen Autoren untersucht. Es wurde festgestellt, dass sich in Alkohol die OH-Resonanz mit zunehmender Verdünnung stets nach höherem Feld verschiebt, was einem Aufbrechen der intermolekularen Wasserstoffbrücken entspricht.

Hier soll gezeigt werden, wie das Verhalten der OH-Linie des gelösten Phenols, infolge seines sauren Charakters, von demjenigen der aliphatischen Alkohole abweicht.

Nach Fig. 1 lassen sich 3 Gruppen von chemischen Verschiebungen, als Funktion der Phenolkonzentration, unterscheiden. Die erste zeigt eine deutliche Verschiebung nach kleinerem Feld, die zweite eine schwache und die dritte eine starke Verschiebung nach höherem Feld.

Alle Lösungsmittel der 1. Gruppe sind gute Protonenacceptoren, mit denen Phenol, das ein guter Protonendonator ist, ausgesprochene Wasserstoffbrücken bildet. Die chem. Verschiebung nach kleinerem Feld bedeutet eine Abnahme der Ladungsdichte in der Umgebung des OH-Protons, d. h. es bildet sich eine Wasserstoffbrücke, die stärker ist als diejenige zwischen den Phenolmolekülen unter sich. Die Lösungsmittel der 2. Gruppe sind alle unfähig, mit Phenol eine Wasserstoffkoordination einzugehen. In einem solchen Milieu zeigt die OH-Linie die bei Alkoholen beobachtete Verschiebung[1)2)3)], die allgemein als eine Folge der Auflösung der intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Alkoholmolekülen gedeutet wird. Mit Erwärmen über 100° C kann die OH-

Linie allerdings noch bis zu + 20 Hz geschoben werden. Das bedeutet, dass bei einer Molkonzentration von 0,05 immer noch ein Teil des Phenols in polymerer Form vorhanden ist.

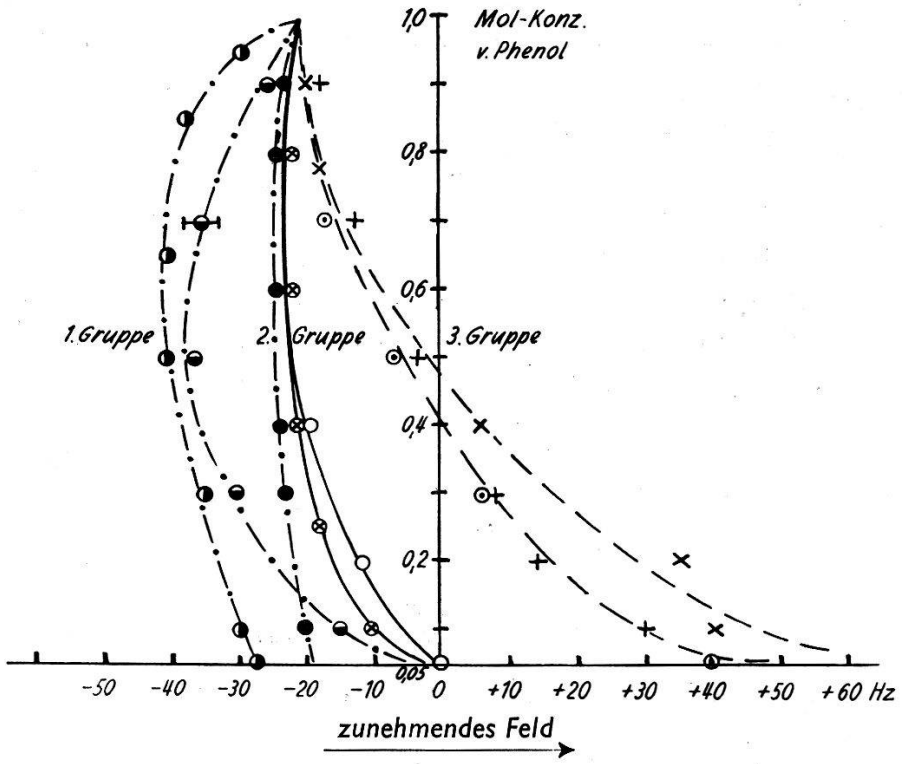

Fig. 1

Chemische Verschiebung der OH-Linie von reinstem Phenol in 9 verschiedenen Lösungsmitteln bei 23° C. Als Nullpunkt wurde die Lage der Benzollinie gewählt. (Die Radiofrequenz beträgt 34,2 MHz.)

- ◦ Tetrahydrofuran
- ◒ Äthyläther
- • Aceton, Äthylacetat
- ⊗ Cyclohexan
- ○ Schwefelkohlenstoff
- ⊙ Thiophen
- \+ Chlorbenzol
- × Benzol

Messungen im Infraroten[5]) über die Verschiebung der OH-Bande stimmen mit den hier beschriebenen Untersuchungen sehr gut überein. Bei allen Lösungsmitteln der 1. Gruppe ist für die OH-Schwingung die Frequenzverschiebung gegenüber der Gasphase $\Delta\nu > 190\ \mathrm{cm}^{-1}$, was das Vorhandensein starker Wasserstoffbrücken bedeutet. Für alle Lösungsmittel der 2. Gruppe ist $\Delta\nu < 45\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Für die Lösungsmittel der Gruppe 3 beträgt im Infraroten die Frequenzverschiebung bedeutend weniger als in der 1. Gruppe, nämlich $70\ \mathrm{cm}^{-1} < \Delta\nu < 100\ \mathrm{cm}^{-1}$; sie ist jedoch immer noch so gross, dass man eine Assoziation zwischen Lösungsmittel und Phenol annehmen muss. Vermutlich bildet der Wasserstoff der OH-Gruppe in Phenol eine Brücke mit der diamagnetischen π-Elektronenwolke des Benzolringes, die eine abschirmende Wirkung auf das Proton ausübt[6]), was die chem. Verschiebung nach höheren Frequenzen erklären würde.

Analoge Messungen mit *p*-Chlorphenol zeigen das gleiche Resultat wie mit Phenol.

Die OH-Linie verschiebt sich hier allerdings in den Lösungsmitteln der 1. Gruppe noch weiter nach kleinerem Feld, z. B. in Äthyläther zeigt Phenol bei einer Molkonzentration von 0,5 eine Verschiebung von — 15 Hz gegenüber der Lage bei der Molkonzentration 1,0, *p*-Chlorphenol hingegen — 35 Hz. Für die anderen beiden Gruppen ist kein wesentlicher Unterschied gegenüber Phenol feststellbar. Diese grössere chem. Verschiebung ist eine Folge davon, dass *p*-Chlorphenol ein noch besserer Protonendonator ist als Phenol und somit noch ausgesprochenere Wasserstoffbrücken bildet, ähnlich der Bildung eines Oxoniumsalzes. Es sei darauf hingewiesen, dass eine echte Salzbildung, wie z. B. von Phenol mit Pyridin, die OH-Linie um — 130 Hz verschiebt[7]).

In *o*-Chlorphenol können nur noch 2 Kurvenscharen unterschieden werden, die in Fig. 2 dargestellt sind.

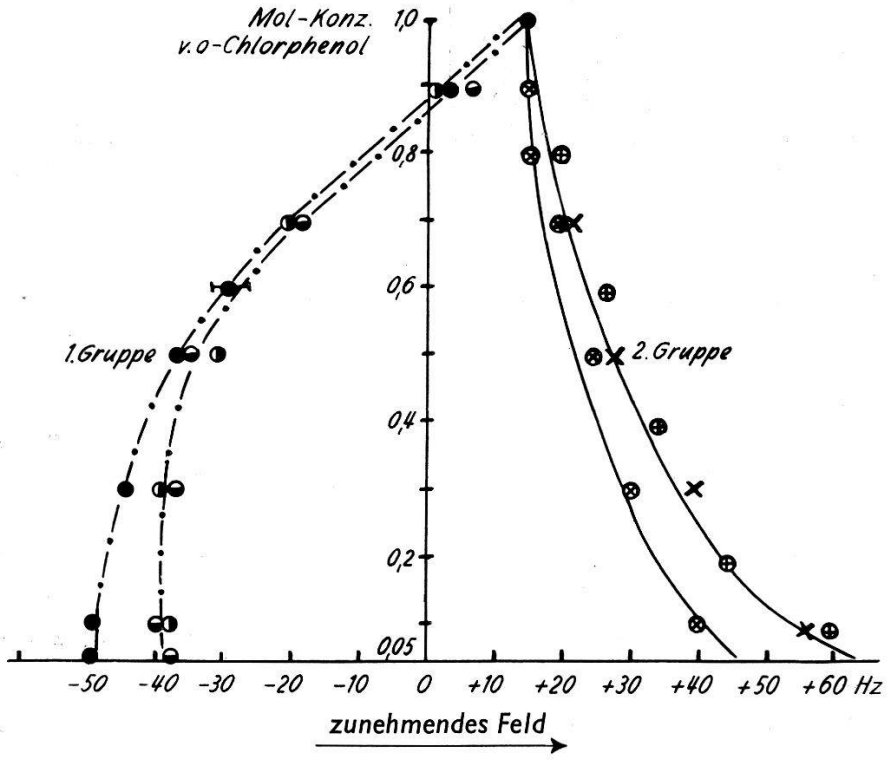

Fig. 2

Chemische Verschiebung der OH-Linie von o-Chlorphenol in 6 verschiedenen Lösungsmitteln

● Aceton	⊕ n-Hexan
◒ Äthyläther	⊗ Cyclohexan
◑ Dioxan	× Benzol

Für alle Lösungsmittel der 1. Gruppe beschreibt die OH-Linie ungefähr die gleiche Kurve. Diese weist im Gegensatz zu Phenol und *p*-Chlorphenol bei der Konzentration 0,5 kein Maximum auf. Es scheint, dass

sich hier ein 1:1-Komplex zwischen *o*-Chlorphenol und dem Lösungsmittel bildet, der sich bei weiterem Verdünnen nicht mehr verändert. Beim *o*-Chlorphenol schwächt der in Ortho-Stellung eingeführte Substituent, infolge intramolekularer Assoziation, die Fähigkeit des OH-Wasserstoffs, eine Brücke mit dem aromatischen Ring des Lösungsmittels zu bilden, deshalb gibt es hier keine chem. Verschiebung, die der 3. Kurvenschar im Phenol und *p*-Chlorphenol entsprechen würde.

Zum Schluss sei darauf hingewiesen, dass der Protonenaustausch zwischen Phenolen und aliphatischen Alkoholen sich gut untersuchen lässt, da im Kernresonanzspektrum die Phenol-OH-Linie weit von der Alkohol-OH-Linie entfernt ist. Speziell *o*-Chlorphenol ist dazu sehr geeignet, denn der Austausch ist hier langsamer als in Phenol. Bei einer Temp. von $-70°$ C befinden sich die beiden OH-Resonanzen in einem Abstand von (185 ± 5) Hz und sind in einer Lösung vom Verhältnis 1 Teil *o*-Chlorphenol zu 2,5 Teilen Methanol noch beide scharf. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie ergibt für diesen Austausch $E_a = 5 \pm 1$ kcal/Mol.

Weitere Messungen sind im Gange und sollen später in einer umfangreicheren Arbeit eingehend beschrieben werden.

Für die freundliche Unterstützung dieser Untersuchungen möchte ich Herrn Prof. Dr. P. HUBER vielmals danken. Ebenso bin ich Herrn P. DIEHL und Herrn Prof. H. LABHART für viele wertvolle Diskussionen und Hinweise dankbar.

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

Literaturverzeichnis

[1]) A. D. COHEN und REID, J. chem. Phys. *25*, 790 (1956).

[2]) P. DIEHL, Helv. phys. Acta *30*, 91 (1957).

[3]) E. BECKER, U. LIDDEL und J. N. SHOOLERY, J. of mol. Spektr. *2*, 1 (1958).

[4]) L. REEVES und W. G. SCHNEIDER, Trans. Faraday Soc. *54*, 314 (1958).

[5]) L. J. BELLAMY, H. HALLAM und R. WILLIAMS, Trans. Faraday Soc. *54*, 1120 (1958).

[6]) J. A. POPLE und SCHNEIDER, Nature *178*, 1328 (1956).

[7]) KOICHI TOYADO, J. chem. Phys. *28*, 356 (1958).