

## Über die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Phosphorylgruppe und phenolischem Hydroxyl

Von

**Horst Stenzenberger und Hellmuth Schindlbauer**

Aus dem Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe  
an der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

*(Eingegangen am 4. Juli 1968)*

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, daß tertiäre Phosphinoxide mit Phenolen über Wasserstoffbrücken zu festen kristallinen Addukten assoziieren. Die Verschiebung der OH-Valenzschwingungsbande des Phenols ( $\Delta\nu$  OH) wurde bestimmt, wobei die Substituenten an der Phosphorylgruppe die Lage der Assoziationsbande bestimmen. Die P=O-Valenzschwingungsbande des Phosphinoxids erfährt ebenfalls eine Verschiebung nach einer kleineren Wellenzahl. Die  $\Delta\nu$  P=O-Werte liegen zwischen 23 und 55  $\text{cm}^{-1}$  je nach eingesetzter phenolischer Verbindung.

IR spectroscopy was used to demonstrate that tertiary phosphine oxides form solid crystalline adducts with phenols by way of hydrogen bonds. The shifts of the bands assigned to the phenolic hydroxyl groups were determined and found to depend on the substituents of the phosphoryl group. The P=O stretching vibration is also shifted, if this group takes part in hydrogen bonding. The  $\Delta\nu$  P=O values found range from 23 to 55  $\text{cm}^{-1}$  according to phenols used in adduct formation.

In der vorstehenden Arbeit hatten wir gezeigt, daß die durch Umsetzung von Triphenylphosphinoxid oder Triphenylarsinoxid mit Phenolen entstehenden kristallinen Produkte Addukte sind, deren Zusammenhalt Wasserstoffbrücken vom Typ  $\text{R}_3\text{PO} \dots \text{HOR}'$  bewerkstelligen. Ebenfalls kristalline Addukte entstehen aus Triphenylphosphinoxid und Triphenylarsinoxid mit starken Säuren wie Trichloressigsäure, HBr, HCl

und  $\text{HNO}_3$ <sup>1</sup>, wie infrarotspektroskopisch festgestellt wurde. Folgende Verschiebungen der PO-Valenzschwingungsbande treten dabei auf:

$\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO} + \text{CCl}_3\text{COOH}$	$59 \text{ cm}^{-1}$
$((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO} + \text{HNO}_3$	$135 \text{ cm}^{-1}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO} + \text{HBr}$	$213 \text{ cm}^{-1}$ .

Andererseits kann auch die Verschiebung der OH-Valenzschwingung zur Charakterisierung der Assoziation herangezogen werden. Gramstad<sup>2</sup> hat

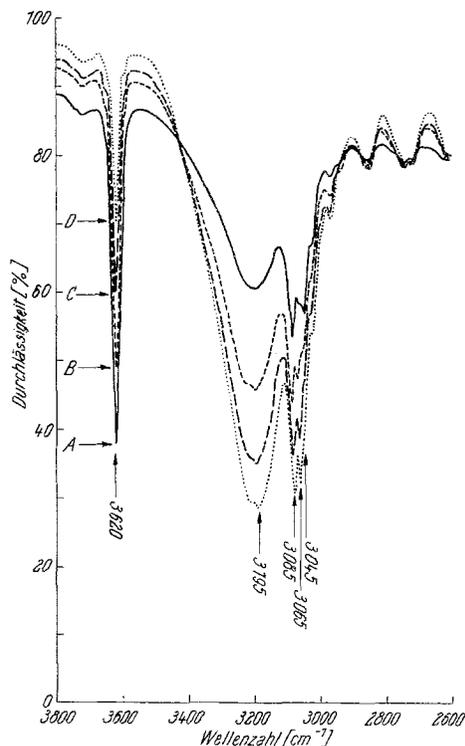


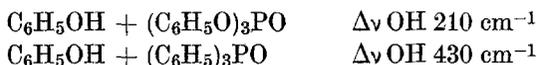
Abb. 1. Spektren von Phenol und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$  in  $\text{CCl}_4$  im Bereich von  $3800$  bis  $2600 \text{ cm}^{-1}$ . Kurve A:  $0,02 \text{ Mol/l}$  Phenol +  $0,005 \text{ Mol/l}$   $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ . Kurve B:  $0,02 \text{ Mol/l}$  Phenol +  $0,010 \text{ Mol/l}$   $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ . Kurve C:  $0,02 \text{ Mol/l}$  Phenol +  $0,015 \text{ Mol/l}$   $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ . Kurve D:  $0,02 \text{ Mol/l}$  Phenol +  $0,020 \text{ Mol/l}$   $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$

gezeigt, daß so wie bei anderen Systemen auch bei Brückenbindungen von Organophosphorverbindungen mit Phenol, Methanol,  $\alpha$ -Naphthol und Jod eine Beziehung besteht zwischen der Taft'schen  $\sigma^*$ -Konstante

<sup>1</sup> D. Hadzi, J. Chem. Soc. [London] 1928, 5128.

<sup>2</sup> T. Gramstad, Spectrochim. Acta 20, 729 (1964).

und der Assoziationskonstante bzw.  $\Delta\nu\text{OH}$ . Es finden sich z. B. folgende Angaben (in  $\text{CCl}_4$ )



Die Abbildung zeigt die Verhältnisse von Phenol und Triphenylphosphinoxid in  $\text{CCl}_4$ . Die Banden bei 3045 und 3085  $\text{cm}^{-1}$  sind schon im Spektrum des reinen Phenols enthalten und stellen die CH-Valenzschwingungen des Aromaten dar, während die Bande bei 3620  $\text{cm}^{-1}$  auf die Absorption der nichtassoziierten Hydroxylgruppe zurückzuführen ist. Das Auftreten einer einzigen OH-Absorptionsbande im Spektrum des reinen Phenols zeigt an, daß bei der Konzentration von 0,02 Mol/l keine merkliche Assoziation der Phenolmoleküle untereinander auftritt. Die Bande bei 3065  $\text{cm}^{-1}$  ist der CH-Valenzschwingung im Triphenylphosphinoxid zuzuordnen. Die breite Bande bei 3195  $\text{cm}^{-1}$  entspricht der assoziierten OH-Gruppe.

Wird nun die Menge des Phosphinoxids variiert, so verschiebt sich auch die Bandenlage der assoziierten OH-Gruppe (Tab. 1). Die  $\Delta\nu\text{OH}$ -Werte sind bezogen auf die Lage der nichtassoziierten phenolischen Hydroxylgruppe (3620  $\text{cm}^{-1}$ ).

Tabelle 1.  $\Delta\nu\text{OH}$ -Werte als Funktion des Substituenten an der Phosphorylgruppe (in  $\text{CCl}_4$ )

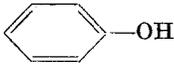
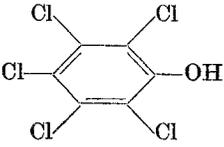
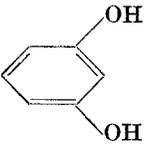
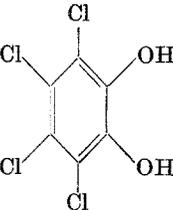
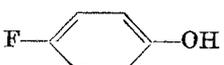
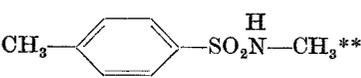
( $c = 0,02$  Mol/l,  $d = 0,3$  cm,  $23^\circ\text{C}$ )

P=O-Komponente	$\nu\text{OH ass. (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta\nu\text{OH (cm}^{-1}\text{)}$
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P=O}$	3105	505
$(\text{CH}_3)_3\text{P=O}$	3155	465
$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P=O}$	3175	445
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{P=O}$	3180	440
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{P=O}$	3185	435
$(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P=O}$	3190	430
$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P=O}$	3190	430
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=O}$	3195	425
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{P=O}$	3195	425
$(\text{C}_6\text{H}_5)(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P=O}$	3195	425
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P=O}$	3285	335
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})\text{P=O}$	3290	330
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P=O}$	3360	260
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{P=O}$	3367	253

Es wurde schon früher<sup>3</sup> darauf hingewiesen, daß die negative Ladung am Phosphorylsauerstoffatom veränderlich ist und eine Funktion des

<sup>3</sup> E. Harpern, J. Bouck, H. Finegold und J. Goldenson, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4472 (1955).

Tabelle 2.  $\Delta\nu\text{P}=\text{O}$ -Werte der Phenoladdukte des Triphenylphosphinoxids

Phenolkomponente	$\text{P}=\text{O}$ ass. ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu\text{P}=\text{O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	1170 1140*	25
	1168	27
	1172	23
	1156	39
	1155	40
	1140	55
	1165	30
	1170	25

\* Diese Bande ist in der Lösungsmittelaufnahme des Triphenylphosphinoxid/Phenol-Adduktes nicht enthalten und dürfte auf einen Kristalleffekt zurückzuführen sein.

\*\* Die Verschiebung der  $\text{P}=\text{O}$ -Absorption im Triphenylphosphinoxid/N-Methyl-p-toluolsulfonamidaddukt soll hier mit dem  $\Delta\nu\text{P}=\text{O}$ -Wert des Triphenylphosphinoxid/Phenol-Adduktes verglichen werden.

Substituenten an dieser Gruppe darstellt. Unter der Annahme, daß der Phosphor in den Phosphinoxiden als Resonanzsperr wirkt, sind es nur die induktiven Effekte, die die Elektronendichte am Phosphor be-

einflussen. Die Phenylgruppe übt nur einen kleinen  $-I$ -Effekt auf die Phosphorylgruppe aus, während der wesentlich stärkere  $-I$ -Effekt der Phenoxygruppe bewirkt, daß die Elektronendichte am Phosphorylsauerstoffatom im Triphenylphosphat kleiner ist als im Triphenylphosphinoxid. Je größer aber die Elektronendichte am Phosphorylsauerstoff ist, desto besser sind die freien Elektronenpaare dieses Atoms zur Wasserstoffbrückenbindung befähigt. Als Folge davon ist die OH-Verschiebung im  $(C_6H_5)_3PO$  ( $425\text{ cm}^{-1}$ ) größer als im  $(C_6H_5O)_3PO$  ( $230\text{ cm}^{-1}$ ). Methylgruppen und Cyclohexylreste mit ihrem  $+I$ -Effekt erhöhen die Elektronendichte am P und damit auch am Phosphorylsauerstoffatom. Dadurch ergeben sich die größeren  $\Delta\nu_{OH}$ -Werte bei  $(CH_3)_3PO$  ( $465\text{ cm}^{-1}$ ) und bei Tricyclohexylphosphinoxid ( $505\text{ cm}^{-1}$ ), vom  $\Delta\nu_{OH}$ -Wert des Triphenylphosphinoxids aus gesehen. Behauptet man, daß die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke in den OH-Werten zum Ausdruck, d. h., die Verschiebung der OH-Valenzschwingungsbande des Phenols ist um so größer, je höher die Bindungsenergie der gebildeten Wasserstoffbrücke ist. Die Annahme, daß die Isolierung eines festen Adduktes nur von der Stärke der Wasserstoffbrücke abhängt, kann aus den Ergebnissen nicht abgeleitet werden. Trimethylphosphinoxid bildet mit Phenol stärkere Wasserstoffbrückenbindungen als Triphenylphosphinoxid und trotzdem gibt ersteres mit Phenol kein festes Addukt.

Bei der Adduktbildung wird natürlich auch die PO-Valenzschwingung verschoben. Beim Triphenylphosphinoxid—Phenol-Addukt findet man folgende Werte:

	$\nu_{P=O}$ frei ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{P=O}$ assoz. ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_{P=O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
in $CCl_4$ -Lösung	1207	1184	23
als KBr-Preßling	1195	1170	25

Da wenig Unterschied zwischen der Verschiebung in KBr-Preßling und in  $CCl_4$ -Lösung besteht, wurden die festen Phenol—Triphenylphosphinoxid-Addukte unter Variation des Phenols als KBr-Preßlinge aufgenommen (Tab. 2).

Verschiedene o-substituierte Phenole, wie z. B. o-Nitrophenol, Methylsalicylat und Salicylaldehyd, sind nicht zur Adduktbildung befähigt, da sie wesentlich stärkere intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden, so daß die Hydroxylgruppe in solchen Phenolen nicht mehr für die Adduktbildung zur Verfügung steht, selbst wenn so starke Donatoren wie Triphenylphosphinoxid oder Triphenylarsinoxid in der Lösung vorhanden sind. Intramolekulare Wasserstoffbrücken wie sie im Brenzkatechin oder o-Chlorphenol vorliegen, sind jedoch auf Grund ihrer ungünstigen Fünfferringanordnung nicht sehr stabil; daher geht die

phenolische Hydroxylgruppe der genannten Donatoren mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO}$  eine intermolekulare Brückenbindung ein; beide Phenole geben sogar feste 1 : 1-Addukte.

Da bei den Arsinoxid—Phenol-Addukten wegen der stärkeren Wasserstoffbrückenbindung die Bande der assoziierten Hydroxylgruppe eine größere Verschiebung erfährt, so daß sie gerade mit der Absorption der CH-Valenzschwingungen des Aromaten zusammenfällt, ist eine infrarotspektroskopische Auswertung dieser Addukte nicht möglich gewesen.

An der Bestimmung der thermodynamischen Größen ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$ ) der Brückenbindungen auf IR-spektroskopischem Wege wird noch gearbeitet.