

Untersuchung der Molekularassoziation des (p-Chlorbenzolsulfonamido)benzolphosphonsäure- O-äthylesters mit Hilfe der IR-Spektroskopie

Über heteroorganische Verbindungen, 45. Mitt.¹

Von

Lucreția Almasi, N. Popovici, A. Hantz und Erika Hamburg

Chemisches Institut des Unterrichtsministeriums,
Cluj (Klausenburg), Rumänien

(Eingegangen am 26. März 1973)

*Heteroorganic Compounds, XLV¹: Molecular Association
of O-Ethyl (p-Chlorobenzenesulfonamido)benzenethiophosphate*

O-Ethyl (p-chlorobenzenesulfonamido)benzenethiophosphate (**1**) is shown to be associated by hydrogen-bonding by means of its i.r. spectrum in CCl₄ solution. Quantitative examination allows to determine the dissociation constant *K*, the temperature dependence of which leads to a ΔH -value of 8.3 kcal/mole. From this value it is concluded that the associated molecules are cyclic dimers **2**. The comparison of the ΔH - and *pK*-values with the corresponding data of other compounds which form cyclic dimers, shows that the strength of the hydrogen bonding is greater in those compounds which possess smaller *pK*-values.

In einer vorhergehenden Arbeit¹ wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie festgestellt, daß die (Arylsulfonamido)benzolphosphonsäure-O-alkylester in Tetrachlorkohlenstofflösung ein Gleichgewicht zwischen monomeren (scharfe NH-Bande bei 3368 cm⁻¹) und durch Wasserstoffbrücken verknüpften assoziierten Molekülen (breite NH-Bande im Bereich 3100—3280 cm⁻¹) zeigen, deren Protonendonor- bzw. Acceptorgruppen die NH- bzw. SO₂-Gruppen sind. Die Assoziationserscheinung wird in der vorliegenden Arbeit an dem (p-Chlorbenzolsulfonamido)benzolphosphonsäure-O-äthylester quantitativ untersucht.

Es ist bekannt², daß die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung von der Acidität der Donor- bzw. Basizität der Acceptorgruppe beeinflußt wird. Ein Maß für die Acidität des Donors ist dessen Dissoziationskonstante. Es ist daher zu erwarten, daß zwischen dem *pK*-Wert und der Stärke der Wasserstoffbrücke einer Substanz eine Beziehung besteht. Wir haben dies untersucht durch Vergleich dieser Werte für (p-Chlor-

benzolsulfonamido)benzothio-phosphonsäure-O-äthylester (1) mit den entsprechenden Größen anderer unserer Substanzen^{1, 3-6}.

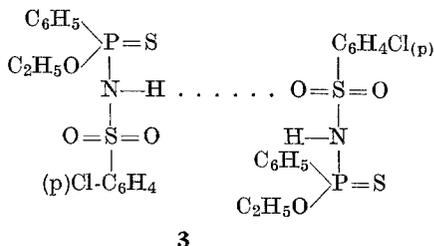
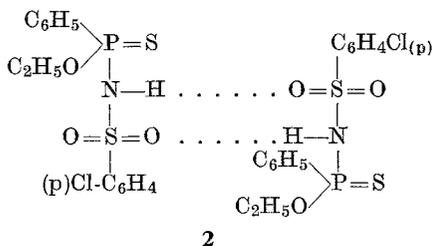
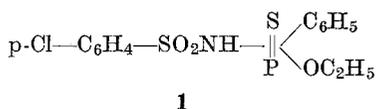
Das IR-Spektrum von 1 (KBr) enthält eine breite Bande bei 3100—3280 cm⁻¹, die in 0,0001*m*-Lösung verschwindet. Dafür tritt jetzt eine Bande bei 3368 cm⁻¹ auf, was andeutet, daß die Wasserstoffbrückenbindungen intermolekular sind. Da die Form der beiden Banden, wie auch $\Delta \nu_s$, konzentrations- und temperaturunabhängig sind, liegt es nahe, daß sich im Gleichgewicht Assoziat \rightleftharpoons Monomeres nur eine Species assoziierter Molekeln befindet.

Die Verschiebung $\Delta \nu_s$ der Bande im assoziierten Zustand gegenüber dem unassoziierten beträgt 188 cm⁻¹.

In der Literatur^{3, 7} werden für monosubstituierte Sulfonamide $\Delta \nu_s$ -Werte von 120—165 cm⁻¹ angegeben.

Monosubstituierte Sulfonamide^{3, 4, 7, 8} können in Lösung cyclische Dimere bilden.

Um festzustellen, ob es sich bei der Assoziation von 1 um cyclische (2) oder lineare (3) Dimere handelt, wurde die Gleichung von Lord und Porro⁹ verwendet, die die Berechnung der Dissoziationskonstante *K* ermöglicht. Aus der Temperaturabhängigkeit von *K* ergibt sich ΔH , das in erster Näherung der Energie der Wasserstoffbrückenbindungen im Dimeren entspricht.



In Tab. 1 sind die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werte der Dissoziationskonstante *K* sowie die Werte der Molextinktion *a_m* angegeben.

Die Tatsache, daß bei etwa 77facher Konzentrationsänderung die Funktion $A = f(c/A)$ ($A = \log I_0/I$ für die Bande bei 3368 cm⁻¹, *c* = Konzentration von 1 in mol/l) linear ist und auch bei verschiedenen Temperaturen linear bleibt, beweist, daß ein Dimer—Monomer-Gleichgewicht vorliegt. Die Dissoziationsenthalpie ΔH^0 wurde nach der

van't Hoff'schen Gleichung $\log K = -\Delta H^0/2,303 \cdot RT + C$ graphisch ermittelt und ergibt sich als 8,3 kcal/mol.

Der große Wert von ΔH^0 (8,3 kcal/mol) spricht für die Energie zweier NH...O-Bindungen der Verbindung 1, da in der Literatur für

Tabelle 1. Dissoziationskonstante K (mol/l) und Molextinktion a_m (l/mol) für die Absorptionsbande 3368 cm^{-1} des Monomeren

$T, ^\circ\text{K}$	Konzentrationsbereich mol/l	a_m	K
302,2	0,0143 — 0,0755	192	0,024
302,2	0,00277 — 0,00803	189	0,024
302,2	0,00386 — 0,00616	182	0,0239
302,2	0,000971 — 0,00263	182	0,0239
		Mittel:	0,024
312,2	0,0140 — 0,00799	185	0,0378
322,2	0,0129 — 0,0796	177	0,0576

Tabelle 2. ΔH - und pK -Werte monosubstituierter Sulfonamide

Formel der Verbindung	ΔH	pK	Literatur
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_{(\text{p})} \\ \mathbf{4} \end{array}$	7,9	2,35 (Äthanol/ Wasser, 1:1)	5
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_{(\text{p})} \\ \mathbf{5} \end{array}$	4,8	5,88 (Äthanol/ Wasser, 4:6)	6
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \text{P}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_{(\text{p})} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \\ \mathbf{1} \end{array}$	8,3	1,76 (Äthanol/ Wasser, 4:6)	1

NH...O-Bindungen von Substanzen, die als cyclische Dimere vorliegen, ΔH -Werte zwischen 4,8 und 10,2 kcal/mol^{4, 10} angegeben sind.

Ein Vergleich der ΔH -Werte bzw. pK -Werte für drei verschiedene Vertreter (Tab. 2) zeigt, daß einem größeren ΔH -Wert ein kleinerer pK -Wert der Substanz entspricht.

Aus der Tab. 2 geht auch der große Einfluß der chemischen Umgebung auf die Acidität der Protonendonorguppe hervor.

Der elektrophile Charakter des Phosphoratoms in **1** ist größer als in **4**,

Tabelle 3. *Absorptionsmessungen in Abhängigkeit von der Konzentration von 1 bei verschiedenen Temperaturen*

$T, ^\circ\text{K}$	c mol/l	$\log \frac{I_0}{I}$	$\frac{C}{\log I_0/I}$	Schichtdicke l , cm
302,2	0,0143	0,166	0,086	0,100
	0,0382	0,318	0,120	
	0,0450	0,346	0,129	
	0,0755	0,486	0,155	
302,2	0,0027	0,215	0,012	0,500
	0,00516	0,364	0,014	
	0,00762	0,489	0,014	
	0,00803	0,536	0,014	
302,2	0,00386	0,561	0,0068	1,000
	0,00499	0,670	0,0074	
	0,00539	0,719	0,0075	
	0,00616	0,819	0,0075	
302,2	0,00097	0,338	0,0028	2,000
	0,00183	0,588	0,0031	
	0,00199	0,636	0,0031	
	0,00263	0,821	0,0032	
312,2	0,0140	0,175	0,079	0,100
	0,0261	0,261	0,100	
	0,0404	0,381	0,106	
	0,0551	0,443	0,124	
	0,0672	0,505	0,133	
	0,0799	0,559	0,142	
322,2	0,0129	0,161	0,080	0,100
	0,0264	0,289	0,091	
	0,0394	0,379	0,103	
	0,0533	0,462	0,115	
	0,0655	0,562	0,116	
	0,0796	0,645	0,123	

die Retrokoordination der unbeteiligten Elektronenpaare zweier Sauerstoffatome in **4** ist stärker als im Falle eines Sauerstoffatoms und einer C_6H_5 -Gruppe in **1**.

Die große Differenz zwischen den Aciditäten von **4** und **5** ist dem nucleophilen Schwefelatom von **5** zuzuschreiben, welches das elektrophile Phosphoratom von der NH -Gruppe trennt und dadurch den elektronenanziehenden Einfluß auf die letztere senkt.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Zeiss IR-Spektrophotometer Modell 10 im Bereich zwischen 3000 und 4000 cm^{-1} aufgenommen. Flüssigkeitskuvetten mit den Schichtdicken 0,100, 0,500, 1,00, 2,00 cm wurden benützt. Die Extinktion $\log I_0/I$ wurde beim Absorptionsmaximum bei 3368 cm^{-1} gemessen (Halbwertsbreite der Bande = 38 cm^{-1}). Bei einer Spaltbreite des Geräts von 3,6 cm^{-1} wurde das *Lambert-Beersche* Gesetz erfüllt. Temperaturkonstanz auf $\pm 0,1^\circ$ wurde durch heizbare Zellen erreicht.

Zur Ermittlung der Dissoziationskonstante K und der Molextinktion a_m des Monomeren wurde im Bereich der Konzentrationen 0,0009712 bis 0,07550 mol/l gemessen.

Tab. 3 enthält die Absorptionsmessungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei den Temperaturen 29,0, 39,0, 49,0 $^\circ\text{C}$.

Literatur

¹ XLIV. Mitt.: *L. Almasi, N. Popovici* und *J. Zsakó*, Chem. Ber. **106**, 1384 (1973).

² *G. L. Pimentel* und *A. L. McClellan*, The Hydrogen Bond. San Francisco: W. H. Freeman & Co. 1960.

³ *L. Almasi, A. Hantz* und *E. Hamburg*, Chem. Ber. **96**, 3148 (1963).

⁴ *L. Almasi, A. Hantz* und *E. Hamburg*, Chem. Ber. **103**, 2976 (1970).

⁵ *J. Zsakó, L. Almasi, M. Giurgiu* und *A. Hantz*, J. Obshch. Khim. **35**, 1866 (1965); Chem. Abstr. **64**, 3331d (1966).

⁶ *J. Zsakó, O. Horowitz, L. Almasi* und *A. Hantz*, Rev. Roum. Chim. **16**, 51 (1971).

⁷ *J. N. Baxter, J. Cymerman* und *J. B. Willis*, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 669.

⁸ *G. Malewski* und *R. König*, Spectrochim. Acta **20**, 565 (1964).

⁹ *R. C. Lord* und *Th. J. Porro*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **64**, 672 (1960).

¹⁰ *M. Tsuboi*, Bull. Chem. Soc. Jap. **22**, 215 (1949).