

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}.

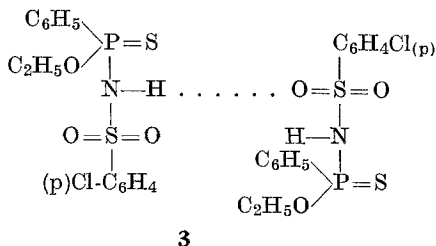
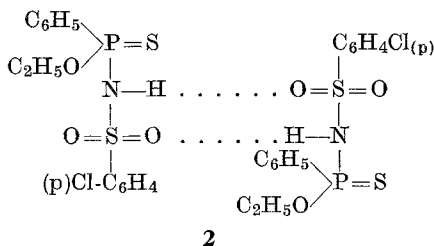
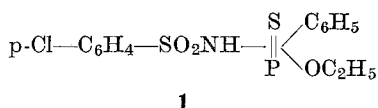
Das IR-Spektrum von 1 (KBr) enthält eine breite Bande bei 3100—3280 cm⁻¹, die in 0,0001*m*-Lösung verschwindet. Dafür tritt jetzt eine Bande bei 3368 cm⁻¹ auf, was andeutet, daß die Wasserstoffbrückenbindungen intermolekular sind. Da die Form der beiden Banden, wie auch $\Delta \nu_s$, konzentrations- 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 unassozierten 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. Flüssigkeitsküvetten 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).