

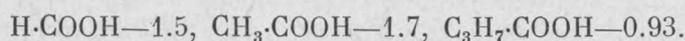
В. В. ЧЕЛИНЦЕВ, член-корреспондент Академии Наук СССР

**СТРОЕНИЕ АССОЦИИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ
КИСЛОТ ПО ИХ РАМАНОВСКИМ СПЕКТРАМ**

Известно, что органические кислоты не только при обыкновенной температуре, но даже в парах и в индифферентных растворителях довольно сильно ассоциированы, образуя комплексы, которые, как показал еще Auwers⁽¹⁾, отвечают димерам.

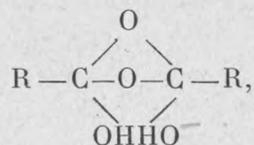
На основании того факта, что в растворах неполярных растворителей, как например в бензоле, дипольмоменты этих ассоциированных молекул по определениям Smyth'a и Rodgers'a⁽²⁾ приближаются к нулю, можно заключить, что эти ассоциированные «дублетные формы» должны представлять из себя системы симметричного строения.

В индивидуальном же состоянии кислоты обладают некоторыми, хотя и невысокими по величине дипольмоментами, например:

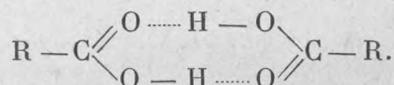


Наконец в воде и в растворе эфира, как в полярных растворителях, кислоты, как показали А. Е. Smyth и J. W. Norton⁽³⁾, распадаются на простейшие мономерные молекулы.

Что касается строения образуемых кислотами димерных ассоциированных молекул, то относительно этого вопроса существуют следующие две гипотезы: одна из этих гипотез принимает для димеров как бы ацетальные формы:



другая выдвигает особые комплексные формы с так называемой «водородной связью»⁽⁴⁾:



Но обе предложенные схемы мало приемлемы: первая—ацетальная—не отвечает легкости обратной диссоциации димеров и лишает молекулы кислот в ассоциированном состоянии их кислотных свойств (делает их нейтральными соединениями, подобными сахарбиозам), а также не соот-

ветствует и рамановским спектрам, отрицающим наличие в них ОН-групп; вторая прибегает к допущению в сущности двухатомности водорода.

Особенно дебатруется за последние годы вторая схема. Zahn⁽⁵⁾, с данными которого согласуются и измерения электронной диффракции, произведенные Hengstenberger'ом и Bru⁽⁶⁾, приходит к выводам, не согласующимся с этой схемой. Наоборот, Ch. Sannié и V. Poremski в недавно опубликованной статье⁽⁷⁾ в результате исследования эффекта Рамана разделяют эту схему.

Ch. Sannié и V. Poremski констатировали, что для кислот в растворе бензола и гексана характерны колебания 1640—1656, для кислот в свободном состоянии—колебания 1670, для кислот в водных растворах, в спирте и эфире—колебания 1712—1706—1750.

Для растворов в бензоле и гексане, в которых кислоты нацело ассоциированы в димеры, даны подобные цифры А. Dadiou и К. Kohlrausch⁽⁸⁾; для чистых кислот дал определения J. Edsall⁽⁹⁾; для кислот в полярных растворителях—опять Dadiou и Kohlrausch; для кислот с 25% воды, отвечающих комплексу $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, дали цифру 1712 Ch. Sannié и V. Poremski.

Сравнивая со спектрами Рамана для кетонов и альдегидов с колебаниями 1714—1715 и для сложных эфиров 1736, указанные авторы принимают, что цифра 1750 для кислот отвечает группе СО в них, цифры 1706—1712 отвечают комплексам $\text{R}\cdot\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$; цифра же 1640 обнаруживается в тех случаях, когда молекулы кислот ассоциированы в димеры. Последнее подчеркивает, что в состоянии димеров появляются особые структуры, т. е. что группа СО, как таковая, перестает существовать; в то же время и колебания, соответствующие группе ОН, отвечающие цифре 1412, тоже пропадают.

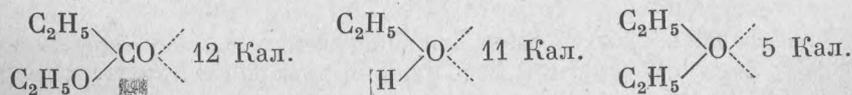
Все это и приводит автора к вышеприведенной II схеме с водородной связью, где нет уже ни простейшей СО-, ни свободной ОН-группы, а поэтому не будет и обычных для этих групп колебаний 1750 и 1412, а будут новые колебания 1640, отвечающие новому димерному состоянию молекул.

Мы считаем, что ход рассуждений указанных авторов, приведший их к заключению об особенном состоянии в димерах карбоксильных групп, на основании исследований спектров Рамана,—правильный, но сделанное на почве этих рассуждений построение ассоциированных молекул—неправильное.

В основу построения формулы для димеров кислот следует положить существование в молекулах кислот высших валентностей у их карбоксильных групп и возможность замыкания с этими группами подвижных водородных атомов их гидроксильных групп, исходя из схемы:

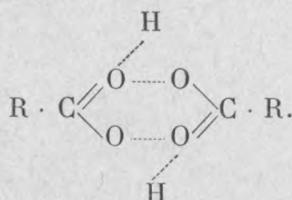


Существование сильных высших валентностей у карбонильных групп мы считаем вполне доказанным экспериментально, и на основании наших термохимических исследований мы можем сказать, что эти валентности проявляются с гораздо большей силой, чем высшие валентности у гидроксильных и оксидных кислородных атомов, что можно видеть по термическим эффектам образования ими оксониевых комплексов с индивидуальными магнией-органическими алкоголятами⁽¹⁰⁾:



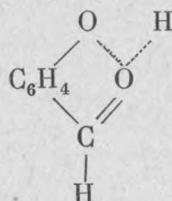
Исходя из этих положений, мы считаем, что всего естественнее можно

выразить строение димерных комплексных молекул кислот следующей схемой с четырехвалентным кислородом:

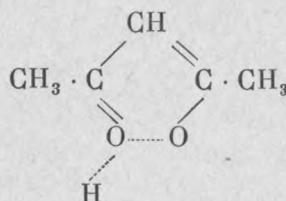


В последнее время М. и Р. Freymann⁽¹¹⁾ обратили внимание также на случаи отсутствия в рамановских спектрах салицилового альдегида, энольных изомеров дикетонов, в растворах алкоholes и фенолов в эфире, диоксане и ацетоне—всех колебаний, характерных для ОН-группы. Это дают как их непосредственные определения, так и измерения многих других авторов.

Для всех этих случаев могут быть даны схемы, подобные предыдущей, но интрамолекулярного порядка:



Салициловый альдегид



Энольная форма дикетона

Существование кислых солей одноосновных кислот можно пояснить подобными же схемами.

Предлагаемые нами формулы дают полное объяснение того, почему в известных случаях отсутствуют у кислот колебания, соответствующие гидроксильным группам и простым карбонильным группам (или по крайней мере таковые колебания сильно ослаблены, как это заметили многие из исследователей)⁽¹²⁾, а появляются колебания порядка 1640, характерные для указанных новых группировок атомов, отвечающих ассоциированным молекулам:

В согласии с предыдущим нашим сообщением⁽¹³⁾ следует принять, что в слоях на воде указанные системы частично расщепляются и дают ассоциации с молекулами воды, образуя ряды, направленные карбоксильными группами к молекулам H₂O; это последнее подтверждается на рамановских спектрах тем, что в водных растворах в кислотах появляются опять колебания с длинами волн в 1712—1750, отвечающие, видимо, комплексам кислот с водой и разомкнутым или диссоциированным молекулам кислот.

Поступило
29 III 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Auwers, ZS. phys. Ch., **12**, 689 (1893); **23**, 449 (1897). ² Smyth a. Rodgers, Journ. Am. Ch. Soc., **52**, 1824 (1930). ³ Smyth a. Norton, Journ. Am. Ch. Soc., **54**, 3811 (1932). ⁴ Rodebush a. Latimer, Journ. Am. Ch. Soc., **42**, 1419 (1920). ⁵ Zahn, Phys. Rev., **37**, 1516 (1931); **35**, 1047 (1930). ⁶ Hengstenberger u. Bru, Ann. Soc. espan. fis. quim., **30**, 391 (1932). ⁷ Sannié et Poremski, Bull. Soc. Fr. [5], **4**, 880 (1937). ⁸ Dadiéu u. Kohlrusch, Phys. ZS., **31**, 514 (1930). ⁹ Edsall, Journ. Chem. Phys., **4**, 1 (1936). ¹⁰ В. В. Челинцев, Исслед. высших валентностей у кисл., серн. и азот. орг. соедин. (монография). ¹¹ М. Freymann a. R. Freymann, Bull. Soc. Fr. [5], **4**, 944 (1937). ¹² Ср. М. Freymann, Bull. Soc. Fr. [5], **4**, 944 (1937). ¹³ В. В. Челинцев, ДАН, XVI, № 2, 97 (1937).