

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. И. БАТУЕВ

**ПРОЯВЛЕНИЕ КОЛЬЦЕВОЙ ДИМЕРНОЙ АССОЦИАЦИИ ЖИРНЫХ
КИСЛОТ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 6 XII 1947)

Нами было обнаружено (1), что у жидких муравьиной и уксусной кислот частота гидроксильной группы, включенной в цепочные полимеры, представлена резко смещенной широкой полосой, охватывающей спектральный интервал от 2700 до 3500 см^{-1} . Естественно встает вопрос, исчерпывается ли этой широкой полосой у муравьиной и уксусной кислот проявление водородной связи в спектрах их гидроксильных групп как у димерных, так и полимерных комплексов, или же и у этих кислот, по аналогии с последующими гомологами, димерная ассоциация характеризуется уширенной линией ОН (дублетом), которая, однако, у них замаскирована широкой полимерной полосой ОН и частотами СН. Решить этот вопрос нам удалось путем сопоставления спектров жидкой и парообразной муравьиной кислоты и растворов ее в CCl_4 и воде.

Дело в том, что та частота, которую обычно принимали за частоту валентного колебания группы С—Н муравьиной кислоты, носит совершенно необычный характер, на что, однако, не было обращено никем никакого внимания. Муравьиная кислота обладает только одной связью С—Н, и следовательно, в ее спектре должна наблюдаться только одна частота валентного колебания С—Н в области 2900—3000 см^{-1} в виде, как обычно, сравнительно резко очерченной линии. В опубликованных разными авторами спектрах муравьиной кислоты она помечается следующим образом: у Кольрауша в первой его монографии по комбинационному рассеянию света (2) 2951 (5*b*), в последней его монографии (3) 2957 (8*b, p*), у Гупта (4) 2963 (7*b*), у Гиббена (5) ~ 2950, у Мурти и Сешадри (6) 2936 (7) и т. д., без каких-либо дальнейших характеристик. Интересно отметить, что Кольрауш обозначает *b* (широкая) и частоту полносимметричного валентного колебания С—Н метильной группы уксусной кислоты 2944 см^{-1} . Однако непосредственное сопоставление показывает (рис. 1), что эти частоты у муравьиной и уксусной кислот весьма существенно отличаются друг от друга*: в спектре, полученном от возбуждающего триплета 27388, 27353, 27293 см^{-1} , частота 2944 см^{-1} жидкой уксусной кислоты представлена резко очерченным триплетом, у муравьиной же кислоты рассматриваемая частота сильно размыта, триплет почти не разрешен, во всяком случае две низкочастотные линии этого триплета, расстояние

* Приведенный на рис. 1 отпечаток спектров кислот был переэкспонирован с целью „убрать“ из них широкую полосу ОН и оставить только область частот СН и прилегающую к ней; это удалось сделать благодаря большей интенсивности этих областей сравнительно с полосой.

между которыми равно 35 см^{-1} , слились. По характеру размытости частоты в полоску можно даже предположить, что группа С—Н муравьиной кислоты находится под сильным междумолекулярным воздействием, образует, например, водородную связь с атомом кислорода карбонильной группы соседней молекулы: $\text{С—Н} \dots \text{О}^*$. Однако более дегальный анализ этой частоты показывает совсем другое. Размытый триплет этой полоски, полученный от возбуждающего триплета $27388, 27353, 27293 \text{ см}^{-1}$, напоминает соответствующий

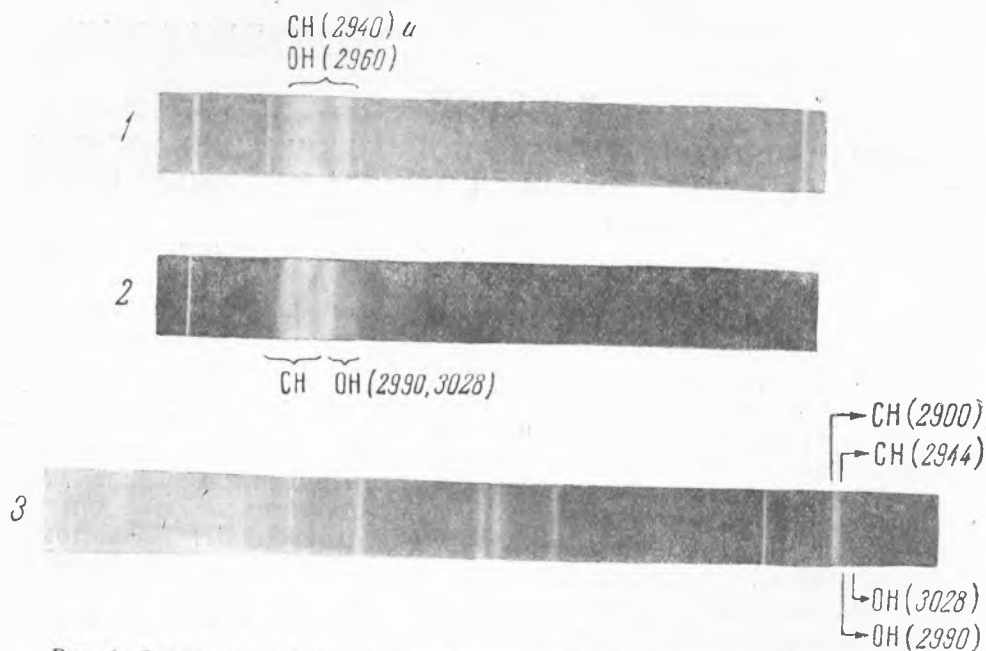
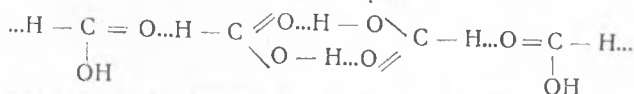


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света муравьиной (1) и уксусной (2) кислот от возбуждающего триплета $\text{Hg } 27388, 27353, 27293 \text{ см}^{-1}$ (область частот СН и ОН димера); уксусной кислоты (3) от возбуждающей линии $\text{Hg } 4558 \text{ \AA}$

триплет ОН гваякола, включенного во внутримолекулярное кольцо и несколько размытого под влиянием атомов кислорода соседних молекул. Это в действительности и есть полоска ОН димера, которая перекрывает собой частоту СН . Муравьиная кислота очень плохо растворяется в CCl_4 , но все же растворяется; в раствор переходят кольцевые димеры. Размытие в полосу исчезает (как и в случае растворения гваякола и *o*-хлорфенола в CCl_4), полоска превращается в легко просчитываемый дублет $2942, 2955 \text{ см}^{-1}$, кроме того, с длинноволновой стороны выступает слабая третья линия 2934 см^{-1} ; нет никаких следов полимерной полосы. Все эти три линии наблюдались нами и в паре при температуре $\sim 90^\circ \text{C}$. При температуре, обеспечивающей полный распад на мономеры ($\sim 140^\circ \text{C}$), дублет исчезает, остается

* Мурти и Сешадри, совершенно не ставя вопроса об особенностях частоты С—Н у муравьиной кислоты и вообще без какого-либо доказательства, постулировали возможность образования у муравьиной кислоты водородной связи не только при участии группы О—Н , но и С—Н , благодаря чему у нее якобы могут образовываться более сложные комплексы, чем димеры:



и т. п. Против этого говорит также исследование Аллена, Рубена и др. (?) по замещению водорода в группе С—Н муравьиной кислоты на дейтерий; опыт показал, что этот водород у муравьиной кислоты неподвижен.

частота 2934^{-1} , которую мы относим к С—Н; появляется частота О—Н мономера 3533 см^{-1} . То обстоятельство, что при распаде на мономеры в спектре остается наиболее низкая из трех линий, указывает на то, что дублет $2942, 2956\text{ см}^{-1}$ принадлежит действительно гидроксилу кольцевого димера и что в жидкой фазе С—Н не принимает участия в образовании водородной связи. При растворении в воде, в отличие от растворения в CCl_4 , полоска не только не превращается в дублет, но размывается и смещается в длинноволновую сторону: происходит разрыв колец и образуются новые комплексы из молекул кислоты и воды.

В области $\text{C}=\text{O}$ при растворении муравьиной кислоты в CCl_4 остается частота 1660 см^{-1} (частота $\text{C}=\text{O}$ димера), при растворении в воде — частота 1713 см^{-1} (частота внутримолекулярной карбонильной группы) в соответствии с предыдущими нашими исследованиями и сказанным выше. В растворах уксусной кислоты в CCl_4 и H_2O в области $\text{C}=\text{O}$ наблюдается аналогичная картина.

У уксусной кислоты метильная группа должна обладать двумя валентными колебаниями С—Н — полносимметричным и антисимметричным, частоты которых лежат, как вообще у алифатических С—Н (парафины, нафены, соответствующие спирты и т. д.), в области ниже 3000 см^{-1} . У жидкой уксусной кислоты (рис. 1) в области частот С—Н на фоне широкой полимерной полосы О—Н наблюдаются 4 сравнительно интенсивные линии, одна из которых (2944 см^{-1}) особенно интенсивна, вторая (2900 см^{-1}) менее интенсивна, остальные две (2990 и 3028 см^{-1}) диффузны и достаточно интенсивны. Первая частота в спектре, полученном от возбуждающего триплета $27388, 27353, 27293\text{ см}^{-1}$, хорошо просчитывается, остальные маскируются как рутными линиями 4078 \AA , 4108 \AA , так и друг другом. Однако прекрасным контролем является спектр, полученный от возбуждающей линии 4358 \AA ; в этом спектре жидкой уксусной кислоты (рис. 1) 3 из указанных частот хорошо наблюдаются в виде обособленных линий, четвертая (2900) несколько маскируется комбинационной линией 2944 см^{-1} , получившейся от возбуждающей линии 4348 \AA (кроме имеющейся комбинационной линии 2944 см^{-1} от 4358 \AA). К полносимметричному колебанию, активному в комбинационных спектрах, естественно отнести интенсивную поляризованную частоту 2944 см^{-1} ; это определенно очерченная интенсивная линия; вторая частота антисимметричного валентного колебания С—Н 2900 см^{-1} несравнимо менее интенсивна в комбинационном спектре. Дублет 2990 и 3038 см^{-1} мы относим к частоте О—Н димерного кольца на основании следующих данных.

В спектре паробразной уксусной кислоты при 200° C , когда распались на мономеры не только полимерные, но и димерные комплексы, из спектра исчезли как широкая полимерная полоса О—Н, так и указанный довольно интенсивный дублет О—Н димерного кольца, тогда как частоты С—Н сохраняются в полученном спектре мономера; ярко выступает новая частота О—Н мономерной молекулы 3578 см^{-1} .

Другим существенным доказательством выставленного положения является сохранение найденного дублета $2990, 3028\text{ см}^{-1}$ в полученных нами комбинационных спектрах растворов уксусной кислоты в четыреххлористом углероде низкой концентрации (5%) и в нагретой до 100° жидкой уксусной кислоте, тогда как полимерная полоса ОН в связи с распадом полимеров практически отсутствует. При растворении же в диоксане и воде кольцевые димеры рвутся, образуются цепочные комплексы на основе водородной связи между молекулами диоксана и уксусной кислоты. Дублет гидроксильной группы ди-

мерного кольца, естественно, при этом исчезает из спектра, он размывается в широкую полосу.

Наконец, отметим, что наши исследования уксусной кислоты находят подтверждение в некоторых данных по инфракрасному поглощению света. По данным Басвела, Родебуша, Роя⁽⁸⁾, в растворе четыреххлористого углерода слабой концентрации уксусная кислота имеет полосы поглощения около 2950 и 3030 см⁻¹ и почти те же полосы (2967 и 3049 см⁻¹) имеются в паре уксусной кислоты при 21°; авторы относят эти полосы к поглощению гидроксильной группы димерного кольца и показывают, что они не могут быть частотами С—Н.

Появление у уксусной и других кислот дублета О—Н димерного кольца следует объяснить резонансным расщеплением частоты благодаря наличию в этом кольце двух одинаковых гидроксильных групп.

Таким образом, гидроксильная группа жирных кислот ведет себя существенно по-разному в зависимости от того, включена ли она в отдельную молекулу, в димерное кольцо или в полимерный цепочный комплекс (табл. 1).

В димерном кольце частота ОН только смещена, но не размыта в полосу, как в полимере. Этот результат непосредственно доказывает, что размытые линии ОН под влиянием водородной связи в полосу (полимеры кислот, воды, спиртов, фенолов) является вторичным эффектом флуктуационного происхождения, основной эффект — смещение частоты в длинноволновую сторону⁽¹⁾.

Таблица 1
Частота гидроксильной группы мономеров, димеров и полимеров жирных кислот (см⁻¹)

Форма комплекса	Характеристика частоты	Муравьиная кислота	Уксусная кислота	Изовалериановая кислота
Мономер	Линия	3563	3578	3572
Димер кольцевой	Диффузный дублет	2942, 2956	2990, 3028	3120, 3185
Полимер	Широкая полоса	2700—3500	2700—3500	Отсутствует

То обстоятельство, что частота ОН димерного кольца у муравьиной кислоты смещена в сторону низких частот наиболее резко, у уксусной кислоты менее значительно и у последующих гомологов еще менее, находится в соответствии с ослаблением кислотных свойств в гомологическом ряду жирных кислот⁽⁹⁾: константа диссоциации ($K = 100 \kappa$ в водных растворах при 25°) муравьиной кислоты равна 0,02140, уксусной кислоты 0,00180, валериановой кислоты 0,00150. Возможно, что у каких-либо кислот с резко ослабленными кислотными свойствами смещение частоты ОН в ассоциированных комплексах еще менее значительно.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
6 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Батуев, ДАН, 52, № 5 (1946); 53, № 4 (1946); 53, № 6 (1946); Изв. АН СССР, сер. физ., 11, № 3—4 (1947). ² К. W. F. Kohlrusch, Der Smekal-Raman-Effekt, Berlin, 1931. ³ К. W. F. Kohlrusch, Ramanspektren, Leipzig, 1943. ⁴ J. Gupta, Ind. J. Phys., 10, P. II, 117 (1936). ⁵ J. H. Hibben, The Raman Effect and its Chemical Applications, N. Y., 1939. ⁶ G. V. L. N. Murty and T. R. Sechadri, Proc. Ind. Acad. Sci., 16, Ser. A, No. 4 (1942). ⁷ M. B. Allen and S. Ruben, J. Amer. Chem. Soc., 64, 948 (1942); G. Champetieret R. Viillard, Zbl. I, 3321 (1938); I, 946 (1939). ⁸ A. M. Buswell, W. H. Rodebush and M. F. Roy, J. Am. Chem. Soc. 60, 2239 (1938). ⁹ Г. М. Фролов, Уксусная кислота, 1939.