

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ФИНКЕЛЬШТЕЙН и П. П. ШОРЫГИН

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОНОВ  
БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин 5 VI 1950)

Колебательные спектры анионов ароматических карбоновых кислот почти не исследованы. Имеется лишь одна работа <sup>(1)</sup>, в которой приводится спектр комбинационного рассеяния света аниона бензойной кислоты без какой-либо интерпретации полученных данных. С другой стороны, имеется большое число работ, посвященных кислотам и анионам кислот жирного ряда <sup>(2, 3)</sup>, хотя и здесь не было достаточной ясности в отношении важнейших частот.

В настоящей работе исследованы спектры комбинационного рассеяния анионов бензойной, *p*-нитробензойной, *p*-аминобензойной и терефталевой кислот. Полученные данные позволяют сделать некоторые выводы, касающиеся отнесения частот и выяснения характера взаимодействия бензольного кольца и группы ( $-\text{COO}$ )<sup>-</sup>.

Объектами исследования служили натриевые соли соответствующих кислот, которые готовились непосредственной нейтрализацией химически чистых кислот едким натром с последующей трехкратной перекристаллизацией из воды в условиях, обеспечивающих получение наиболее оптически чистых препаратов. Для съемки спектров использовались растворы в воде и в сильно разбавленном водой метиловом спирте, который служил внутренним эталоном для оценки интенсивности.

Приведенные ниже спектры получены с помощью трехпризменного спектрографа с линейной дисперсией в области 4400 Å, равной 27 Å/мм. Для более точного измерения наиболее важных частот использовался другой спектрограф с линейной дисперсией 9 Å/мм в той же области спектра. В обоих случаях спектр комбинационного рассеяния возбуждался линией ртути 4358 Å (светофильтр — насыщенный водный раствор  $\text{KNO}_3$ ); ширина щели спектрографа соответствовала 4—6  $\text{см}^{-1}$ . Интенсивность линий в области 1300—1400  $\text{см}^{-1}$  определялась визуальным сравнением с интенсивностью линии 1465 Å метилового спирта, интенсивность которой считалась равной 25 единицам. При этом ошибка опыта в условиях сильного фона и малой интенсивности линий достигала 30—40%. Однако наблюдаемые различия в интенсивности во много раз превышали эту ошибку, которая поэтому не могла отразиться на правильности сделанных выводов.

Прежде всего представляет интерес сравнить частоты в спектрах комбинационного рассеяния анионов жирных и ароматических кислот. Ряд авторов (например, Хиббен <sup>(3)</sup>) считают, что в спектре аниона уксусной кислоты частота 1413  $\text{см}^{-1}$  относится к деформационному колебанию связей C—H, а частота 1347  $\text{см}^{-1}$  принадлежит валентному

симметричному колебанию группы ( $-\text{COO}$ )<sup>-</sup>. Другие авторы (например, Кольрауш <sup>(2)</sup>) дают обратное отнесение.

Для решения этого вопроса можно воспользоваться тем обстоятельством, что при сопряжении кратных связей с бензольным кольцом интенсивность полосы соответствующего валентного колебания резко возрастает, в то время как значение частоты немного понижается <sup>(4)</sup>.

Действительно, в спектре аниона бензойной кислоты в области 1300—1450  $\text{см}^{-1}$  имеется лишь одна интенсивная линия (1398  $\text{см}^{-1}$ ). Ее коэффициент интенсивности ( $\sim 200$  единиц\*) вполне соответствует величине, которую можно было ожидать для полосы группы ( $-\text{COO}$ )<sup>-</sup>, сопряженной с бензольным кольцом; это позволяет отнести ее к валентному симметричному колебанию группы ( $-\text{COO}$ )<sup>-</sup>.

Из вышесказанного следует, что к аналогичному колебанию аниона уксусной кислоты относится линия 1413, а не 1347. Отнесение указанных частот, данное Хиббеном, следует признать ошибочным.

Характер взаимодействия группы ( $-\text{COO}$ )<sup>-</sup> с бензольным кольцом можно изучить, используя установленные одним из авторов <sup>(5)</sup> закономерности относительно влияния на частоту и интенсивность полосы симметричного колебания нитрогруппы нитробензола второго заместителя, находящегося в пара-положении. Для этого нами был получен спектр комбинационного рассеяния водного раствора натриевой соли *p*-нитробензойной кислоты. Частота симметричного колебания нитрогруппы аниона этой кислоты оказалась равной 1345  $\text{см}^{-1}$ .

Однако П. П. Шорыгин <sup>(6)</sup> показал, что в полярных растворителях частоты симметричного валентного колебания нитрогруппы увеличиваются. Поэтому непосредственно сравнивать полученное значение с частотой нитробензола в индифферентных растворителях (1348  $\text{см}^{-1}$ ) нельзя. Для того чтобы выяснить характер и величину сдвига полосы нитрогруппы под влиянием межмолекулярного взаимодействия в водном растворе, нами был получен спектр комбинационного рассеяния *m*-нитрофенола в сильно разбавленном водой метилом спирте. Значение частоты нитрогруппы оказалось здесь равным 1354  $\text{см}^{-1}$ , т. е. на 3  $\text{см}^{-1}$  выше, чем в неполярных растворителях. То, что присутствие небольшого количества метанола в водной среде не оказывало существенного влияния на частоту нитрогруппы *p*-нитробензойнокислого натрия, было показано специальным опытом.

Допуская, что у аниона сдвиг частоты нитрогруппы из-за влияния растворителя имеет такой же порядок величины, как и у *m*-нитрофенола (+3  $\text{см}^{-1}$ ), можно сказать, что частоты нитрогруппы у аниона *p*-нитробензойной кислоты ниже, чем у нитробензола; снижение частоты в одинаковых условиях должно в таком случае составлять около 6  $\text{см}^{-1}$ . Понижение частоты группы  $-\text{NO}_2$  является признаком электроположительности группы ( $-\text{COO}$ )<sup>-</sup> по отношению к бензольному кольцу. Однако, в связи с трудностями учета влияния растворителя, полученные данные о частоте нитрогруппы нельзя рассматривать как достаточный критерий для решения задачи.

К выводу об электроположительности группы ( $-\text{COO}$ )<sup>-</sup> приводят также данные об интенсивности полосы нитрогруппы у аниона *p*-нитробензойной кислоты. Интенсивность полосы 1345 в этом случае составляет  $\sim 3000$  единиц, в то время как у полосы нитробензола она равна 900 единиц. Такое увеличение интенсивности полосы нитрогруппы является, наряду с понижением частоты, признаком электроположительности заместителя, находящегося в пара-положении относительно нитрогруппы.

\* За единицу интенсивности принята 0,01 интенсивности линии 313 в спектре четыреххлористого углерода.

Из этих данных можно заключить, что группа ( $-\text{COO}$ )<sup>-</sup> должна являться орто-пара-ориентирующим заместителем, в отличие от группы  $-\text{COOH}$ , которая является мета-ориентирующим заместителем.

Реакции замещения в бензольном ядре аниона бензойной кислоты мало изучены. В литературе имеются лишь данные о хлорировании разбавленного раствора бензойной кислоты в щелочной среде (<sup>7, 8</sup>). При этом главными продуктами реакции являются орто- и пара-изомеры хлорбензойных кислот, наряду с небольшим количеством мета-изомера. В связи с изложенными выше данными можно заключить, что хлорированию подвергался анион бензойной кислоты.

В табл. 1 приведены частоты ( $\omega$ ) симметричного валентного колебания группы ( $-\text{COO}$ )<sup>-</sup> у анионов кислот и константы диссоциации соответствующих кислот.

Т а б л и ц а 1

	Уксусная к-та	Бензойная к-та	<i>п</i> -нитробензойная к-та	<i>п</i> -аминобензойная к-та	Терефталевая к-та
$\omega$ в $\text{см}^{-1}$ $K \cdot 10^5$	1413 1,75	1396 6,3	1382 40	1386 1,2	1399 15

Сопоставление всех вышеизложенных фактов приводит к заключению, что вероятной причиной увеличения констант диссоциации бензойной и *п*-нитробензойной кислот по сравнению с уксусной является де-локализация электрона у анионов на бензольное кольцо.

Т а б л и ц а 2 \*

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$		<i>п</i> - $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COONa}$	<i>п</i> - $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COONa}$	<i>п</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COONa})_2$
Наши данные	Гош и Кар ( <sup>1</sup> )			
406(2)	—		422(0)	322(1)
463(?)	—			388(1)
497(1)	—		507(1)	488(1)
619(3)	—		602(1)	594(0)
633(?)	—	705(1)	707(1)	634(3)
				709(1)
833(4)	847(1)	862(2)	856(4)	807(1)
				856(4)
901(1)	—			
942(1)	—		938(0)	
1004(8)	1004(4)		1036(2)	1023(1)
1025(1)	—		1107(0)	1104(2)
1142(2)	—	1106(4)	1145(3)	1127(5)
1160(0)	—		1183(2)	
1216(1)	—	1276(1)	1285(2)	
1323(0)	—	1345(10)	1330(2)	
1396(10)	1402(5)	1382(2)	1386(10)	1399(8)
				1443(0)
1491(1)	—		1521(3)	1511(1)
1545(1)	—		1559(0)	1550(2)
1600(8)	1602(6)	1599(7)	1610(10)	1608(10)
2875(1)	—	2868(2)	2879(5)	2870(3)
3076(1)	3068	3094(1)	3079(1)	3080(1)

\* Цифры обозначают частоты в  $\text{см}^{-1}$ ; в скобках указана относительная интенсивность линий, определенная визуально в обычной 10-бальной шкале.

Снижение частоты у аниона *n*-аминобензойной кислоты может быть связано с сильным междумолекулярным взаимодействием, либо с уменьшением жесткости связей С — О.

Из изложенных представлений также следует ожидать, что у бензойной кислоты частота ОН будет выше, чем у уксусной (мы имеем в виду мономеры), несмотря на то, что у более сильных ароматических кислот эта частота ниже, чем у бензойной кислоты.

В табл. 2 приводятся спектры комбинационного рассеяния натриевых солей бензойной, *n*-аминобензойной, *n*-нитробензойной и терефталевой кислот. Точность измерения слабых линий  $\sim 5 \text{ см}^{-1}$ , более интенсивных  $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ .

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
6 IV 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. C. Gosch and B. C. Kar, Journ. Phys. Chem., 35, 1735 (1931).  
<sup>2</sup> K. W. F. Kohlrausch, Die Raman-Spektren, 1943. <sup>3</sup> J. Hibben, The Raman-effect and its Chem. Appl., N Y., 1939. <sup>4</sup> П. П. Шорыгин, ЖФХ, 21, 1125 (1947).  
<sup>5</sup> П. П. Шорыгин, ЖФХ, 22, 1409 (1948). <sup>6</sup> П. П. Шорыгин, ЖФХ, 23, 873 (1949). <sup>7</sup> Saint-Evre, Ann. Chim. et Phys., sér. 3, 25, 485 (1898). <sup>8</sup> W. Lassen, Chem. Zbl., 2, 1224 (1903).