

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ АЛКОКСИИЗОФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ

Л. В. ХАЖАКЯН и И. А. ГЮЛБАРЯН

Методом ИКС исследованы молекулярные ассоциации 4-замещенных изофталевых кислот. Установлено, что 4-оксиизофталевая кислота образует внутримолекулярную водородную связь между водородом гидроксила и карбонилем карбоксильной группы, находящейся в *орто*-положении к нему. Алкоксиизофталевые кислоты образуют ассоциации, тип которых зависит от алкокси-радикала: при  $R=CH_3$  преобладает в основном ассоциация типа II, при  $R=C_2H_5$  существуют обе ассоциации, а при  $R=изо-C_3H_7$  преобладает III тип. Такое различие в поведении объясняется увеличением индуктивного эффекта в ряду  $изо-C_3H_7 > C_2H_5 > CH_3$ .

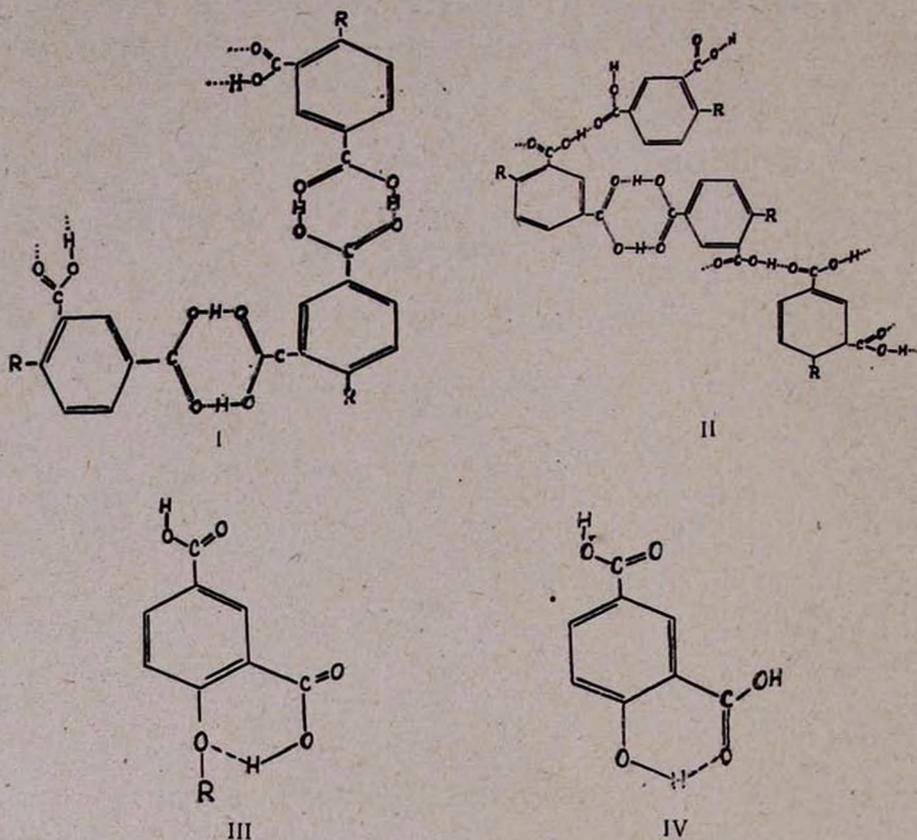
Если в бензольном ядре в *орто*-положении находятся радикалы, имеющие донорно-акцепторные свойства, то между ними образуется водородная связь. Это явление, иногда называемое *орто*-эффектом, изучено сравнительно мало [1].

С целью изучения влияния алкокси-радикала на водородные связи кислотной группы, находящейся в *орто*-положении в бензольном ядре, мы исследовали поведение производных изофталевых кислот, где в *орто*-положении к одной из кислотных групп находится алкокси-радикал.

Так как бензойная кислота образует димерные ассоциации, то изофталевая кислота может образовать димеры за счет одной кислотной группы, а за счет другой — или опять ассоциации по типу I, или полимерные цепочки по типу II из двух и более молекул.

Образованию этих агрегаций могут помешать пространственные затруднения, присутствие в самой молекуле таких групп, которые сами могут образовать прочные водородные связи с кислотными группами.

В алкоксиизофталевых кислотах кислород алкокси-радикала в *орто*-положении в благоприятных условиях (при сравнительно сильном I эффекте алкильного радикала) может сам образовать внутримолекулярную связь с гидроксилом кислоты по форме III. Если в радикале вместо алкильной группы взять водород, то внутримолекулярная ассоциация может образоваться за счет карбонила кислоты по типу салицилового альдегида [2] (форма IV). Так как в этих случаях образуются шестичленные прочные циклы, такие ассоциации должны быть более вероятными, чем формы I и II.



### Экспериментальная часть

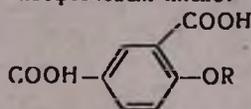
4-Оксиизофталевая кислота синтезирована из салициловой кислоты, действием тетрахлорметана и едкого кали в присутствии порошка меди [4]. 4-Алкоксиизофталевые кислоты — окислением соответствующих алкокси 2,4-бис-хлорметилбензолов перманганатом калия [5].

Для исследования возможных ассоциаций мы пользовались данными инфракрасной спектроскопии, полученными на приборе UR-10. Кислоты очень трудно растворяются в известных нам растворителях; поэтому мы не смогли исследовать спектры разбавленных растворов. Исследовались суспензии в вазелиновом масле. Точность измерений составляла  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ .

Наличие алкоксильных групп подтверждалось поглощением в областях  $1247 \text{ см}^{-1}$  и  $1055 \text{ см}^{-1}$  [2]. 1,2,4-Замещенное бензольное кольцо — поглощением обертонов и составных частот в области  $1660\text{—}2000 \text{ см}^{-1}$  [3].

Толщина слоя и концентрация веществ поддерживались постоянными. Полученные данные приведены в таблице 1 и на рисунках 1 и 2.

Валентные колебания групп С=О и —ОН изофталевой и 4-замещенных  
изофталевых кислот



OR	Валентные колебания —ОН в $см^{-1}$	Валентные колебания С=О в $см^{-1}$
H	2550, 2650, 3100 (ш)	1670, 1715
ОН	2550, 2660, 3250, 3420	1680, 1700
ОСН <sub>3</sub>	2550, 2660, 3100, 3250 (сл.)	1670, 1715
ОС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	2550, 2660, 3100, 3250	1670, 1715, 1745 (сл)
н.зо-ОС <sub>3</sub> Н <sub>7</sub>	2550, 2660, 3250	1670, 1715 (сл), 1745

ш — широкое поглощение.  
сл. — слабая интенсивность

Как показывают данные спектральных исследований, одна кислотная группа изофталевой кислоты входит в димерную ассоциацию (2550 и 2660  $см^{-1}$  валентные колебания —ОН группы и 1670  $см^{-1}$  для валентного колебания группы С=О)\*, а другая кислотная группа образует цепочки (3100  $см^{-1}$  для вал. кол. —ОН и 1715  $см^{-1}$  для вал. кол. С=О).

При введении гидроксильной группы в бензольное ядро инфракрасный спектр заметно изменяется. В спектре 4-оксиизофталевой кислоты появляется новая полоса 3420  $см^{-1}$ , частота 1715  $см^{-1}$  понижается до 1700  $см^{-1}$ . Частоты 2550, 2660 и 1670  $см^{-1}$  остаются почти неизменными, а это значит, что водородная связь, образующая димер, не разрывается. Вторая кислотная группа, образующая „цепочки“, разрывает межмолекулярные водородные мостики и образует внутримолекулярную связь по типу IV (3420  $см^{-1}$  вал. кол. —ОН кислоты, 3250  $см^{-1}$  вал. кол. —ОН гидроксила, 1700  $см^{-1}$  вал. кол. С=О). В этом случае энергия связи С=О меньше, чем для случая „цепочки“ (формула II). Энергия же водородной связи

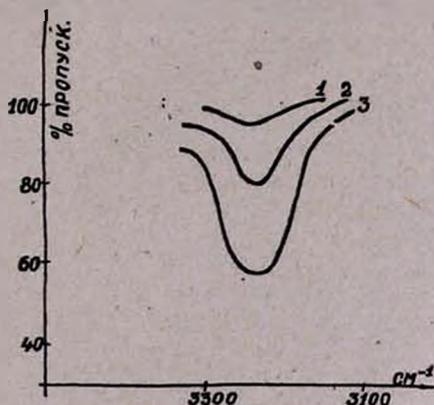


Рис. 1. Валентные колебания группы —ОН. 1 — R=CH<sub>3</sub>, 2 — R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 3 — R=н.зо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

увеличивается.  $\text{>C=O} \cdots \text{H-O}$

\* Здесь и дальше для общеизвестных характеристик частот поглощения ссылки на литературу не даются; их можно найти во многих учебниках по спектроскопии, например: Б е л л а м и — Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, Москва, 1963.

При замене водорода гидроксила на  $-\text{CH}_3$  спектр становится похожим на спектр изофталевой кислоты. Появляется только еле заметная полоса в области  $3250 \text{ см}^{-1}$ . При увеличении радикала  $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$ , интенсивность поглощения  $3250 \text{ см}^{-1}$  увеличивается и появляется поглощение свободного или слабо связанного карбонила кислоты —  $1745 \text{ см}^{-1}$ . Когда  $\text{R} = \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$ , доминирующим становится поглощение  $1745$  и  $3250 \text{ см}^{-1}$ . Характерные для „цепочки“ поглощения становятся еле заметными.

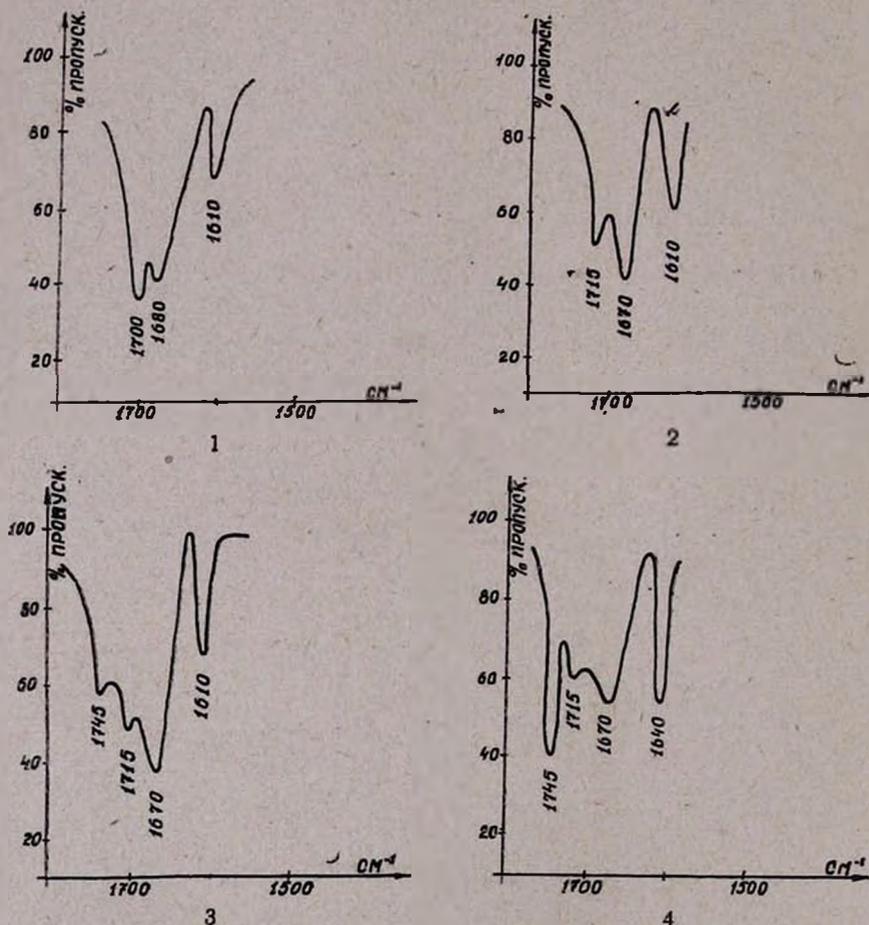


Рис. 2. Валентные колебания группы  $\text{C}=\text{O}$ . 1 —  $\text{R} = \text{OH}$ , 2 —  $\text{R} = \text{CH}_3$ , 3 —  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , 4 —  $\text{R} = \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$ .

Такое влияние радикалов на поведение изучаемых кислот можно объяснить тем, что с увеличением радикала  $\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$  увеличивается положительный индуктивный эффект, который приводит к увеличению электронной плотности кислорода. Поэтому и гидроксил, находящийся рядом с таким активным кислородом, легко разрывает межмолекулярные мостики, образуя внутримолекулярную связь по типу III.

В работах Каррана [6] указывается, что гваякол существует в виде внутримолекулярной ассоциации по типу III с пятичленным циклом. В гваяколе такая ассоциация конкурирует с межмолекулярной ассоциацией, которая осуществляется через водородные мостики группы  $—OH$  (фенольные мостики). Энергия колебания такой связи составляет не более 4 ккал/моль. Такая связь сравнительно легко разрывается с образованием более прочного пятичленного цикла. В случае же алкоксиизофталевых кислот, с формой III конкурирует форма II, где водородные мостики осуществляются через кислотные группы. В этом случае энергия водородной связи на  $\sim 1$  ккал/моль больше; значит связь разрывается труднее. Поэтому и в случае метоксиизофталевой кислоты преобладает ассоциация типа II, и лишь когда  $R = \text{изо-}C_3H_7$ , преобладает ассоциация типа III.

Можно было бы объяснить разрыв „цепочки“ и образование ассоциации типа III пространственными затруднениями [7], вызванными тем, что радикал будет препятствовать сближению двух молекул. Учитывая то обстоятельство, что в алкоксиизофталевых кислотах угол между радикалами составляет  $60^\circ$ , вряд ли замена  $—CH_3$  на прямолинейный радикал  $—C_2H_5$  была бы причиной, мешающей сближению двух молекул.

Применяя классификацию Шигорина, Шемякина и сотрудников [8] можно сказать, что внутримолекулярная связь 4-оксиизофталевой кислоты будет намного прочнее, так как здесь замыкается кольцо системы сопряженных кратных связей, а в случае алкоксиизофталевых кислот эта связь оказывается слабее, так как она образуется за счет донорно-акцепторного взаимодействия без сопряженного кольца.

Авторы выражают благодарность А. А. Арояну за любезное предоставление препаратов.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 27 XII 1966

ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԼԿՕՔՍԻԻԶՈՅԹԱԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԱՍՈՑԻԱՑԻԱՆԵՐԸ

Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ և Ի. Ա. ԳՅՈՒՐԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Չափված և ուսումնասիրված են իզոֆթալաթթվի, 4-օքսիիզոֆթալաթթվի, 4-մեթօքսի-, էթօքսի- և իզոպրոպօքսի-իզոֆթալաթթուների ինֆրակարմիր սպեկտրները:

Ստացված արդյունքները թույլ են տալիս եզրակացնելու, որ իզոֆթալաթթուն հանդես է գալիս երկրորդ ձևով, առաջացնելով միջմոլեկուլային կապեր: 4-Օքսիիզոֆթալաթթվում օքսի խմբի նկատմամբ օրթո դիրքի թթվային կարբոնիլն օքսի խմբի ջրածնի հետ առաջացնում է ներմոլեկուլային ջրածնային կապ (ձև IV):

4-Մեթօքսիիզոֆթալաթթվի սպեկտրը նման է իզոֆթալաթթվի սպեկտրին, այսինքն, այս դեպքում գերակշռում է ասոցման երկրորդ ձևը. էթօքսիիզոֆթալաթթվում գոյություն ունեն II և III ձևերը, իսկ իզոպրոպօքսիիզոֆթալաթթվում գերակշռում է ասոցիացիայի III-րդ ձևը: Այսպիսի տարբերությունը բացատրվում է նրանով, որ  $\text{իզո-C}_3\text{H}_7 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$  շարքում ամենաուժեղ դրական ինդուկցիոն էֆֆեկտը պատկանում է իզո-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> խմբին, որի պատճառով, այստեղ ալկօքսի խմբի թթվածնի էլեկտրոնային խտությունն ամենամեծն է և այսպիսի ակտիվ թթվածինը պատճառ է դառնում, որ իր նկատմամբ օրթո-դիրքի թթվային խումբը քանդի միջմոլեկուլային ջրածնային կապերը և առաջացնի ներմոլեկուլային ասոցում:

Մեթօքսիիզոֆթալաթթվի դեպքում թթվածնի էլեկտրոնային խտությունը համեմատաբար թույլ է, որի պատճառով էլ մոլեկուլային ասոցում չի առաջանում կամ շատ քիչ է առաջանում:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Herbert, В. Geraldin, J. Am. Chem. Soc., 69, 1137 (1947); А. Е. Лукий, ЖОХ, 30, 4085 (1960); А. Е. Луцкий, В. Н. Копельская, ЖФХ, 35, 1938 (1961); А. Н. Price, J. Phys. Chem., 64, 1442 (1960); Дж. Пименшел, О. Мак-Клеллан, „Водородная связь“, Изд. Мир, Москва, 1964 г., стр. 154.
2. К. Наканиси, „Инфракрасные спектры и строение органических соединений“. Изд. Мир, Москва, 1965 г., стр. 42.
3. Там же, стр. 32.
4. Y. Zeltner, M. Landau, Герм. патент 258.887 (1912); [С. 1913, I. 164].
5. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 213 (1957).
6. В. С. Curran, J. Am. Chem. Soc., 67, 1835 (1945).
7. Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза. ИЛ, Москва, 1962, стр. 432.
8. Д. Н. Шугорин, М. М. Шемякин, Л. А. Щукина, М. Н. Колосов, Ф. А. Менделевич, ДАН СССР, 108, 672 (1956).