

苯甲酸 C=O 鍵的振動頻率的研究*

張志三 唐福海

(中國科學院應用物理研究所)

THE STUDY OF VIBRATIONAL FREQUENCY OF C=O BOND OF BENZOIC ACID

CHANG CHIH-SAN, TANG FU-HAI

(Institute of Applied Physics, Academia Sinica)

利用紅外吸收光譜或是光的聯合散射效應來研究由於各種不同的過程而引起的分子之間或分子之內的締合狀態,在現在證明是很成功的方法;因為由於締合狀態的不同所引起的相關鍵振動頻率的改變十分明確的反映在光譜上。因此根據光譜的這種變化,我們就有可能來推斷分子的締合情況。在這類的研究問題中具有特別義意的是氫鍵,因為氫鍵廣泛的存在於有機化合物中,它對許多物理化學過程都有一定的關聯。

根據一般的看法,氫鍵的形成是因為施主分子中的 O 原子與受主分子中的 OH 羣相互接近改變了有關化學鍵的電子雲的分佈而引起的。氫鍵介乎一般化學鍵與范德瓦耳斯力之間,其能量根據光譜數據與熱力學數據大約為 5—10 千卡/克分子。

在本項工作中,我們對苯甲酸分子在不同的溶劑中研究了聯合散射光譜。

當苯甲酸為晶態時,其分子是兩兩結合着而成雙聚體;當它為液態時(熔點為 122°C),大部分的分子也是成雙聚體,在液態中,表徵這種締合狀態的 C=O 鍵的振動頻率為 1652 cm^{-1} 。這已由過去的研究所證實^[1,2]。同樣這些結果也由我們觀察其在晶態及液態的聯合散射光譜時所驗證。為了進一步了解苯甲酸分子的締合性質,我們研究了它的溶劑效應。現將研究的結果概括如下:

- (1) 將苯甲酸溶於四氯化碳中,觀察到的 C=O 鍵的振動頻率為 1652 cm^{-1} (圖 1)。
- (2) 將苯甲酸溶於乙醚 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$ 中,在 C=O 的頻率區域內出現兩條譜線

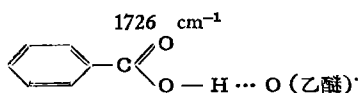
* 1956 年 1 月 10 日收到。

1653 cm^{-1} 與 1726 cm^{-1} ，後者的強度較前者大很多(圖 2)；當溶液被沖淡時，所觀察到的頻率並無改變，只不過其強度相對地減弱而已。

(3) 將苯甲酸溶於甲醇 $[\text{CH}_3\text{OH}]$ 中，在 $\text{C}=\text{O}$ 鍵的振動頻率區域內觀察到的頻率為 1702 cm^{-1} 與 1723 cm^{-1} ，這兩條譜線的強度很相近，而前者較後者稍強一些(圖 3)。當溶液沖淡時，頻率一直沒有變化。

如果我們承認分子在不同的締合狀態時其內部的振動頻率亦有所不同，則上述所觀察到的頻率的變化，其原因僅有一個，即在各種不同溶劑中分子的締合狀態是不同的。苯甲酸溶於四氯化碳中其 $\text{C}=\text{O}$ 鍵的振動頻率仍為 1652 cm^{-1} 的事實證明：苯甲酸分子在四氯化碳中仍締合為雙聚體。它與四氯化碳之間無相互作用(或者相互作用極弱)，這個情況與四氯化碳為無極性分子的事實相符合。

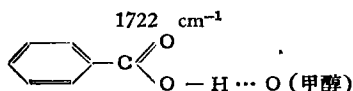
當苯甲酸溶於乙醚中，情形就不同了。這時表徵苯甲酸為雙聚體的 $\text{C}=\text{O}$ 鍵的振動頻率 1653 cm^{-1} 變得十分微弱，這證明在乙醚中苯甲酸分子締合為雙聚體的數目並不很多；而同時出現的另一條強的新的譜線 1726 cm^{-1} 則說明大部分苯甲酸分子是以另一狀態而存在着。我們知道，苯甲酸分子之間是具有較強的分子間力的，在乙醚中大部分苯甲酸分子之所以不能締合為雙聚體，正像在四氯化碳中那樣，顯然是因為苯甲酸和乙醚之間發生了相互作用。根據氫鍵形成的條件，這種相互作用非常可能是氫鍵，即苯甲酸分子中的 OH 羣與乙醚中的 O 原子相互締合起來而成另一種締合狀態



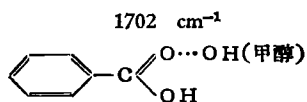
在這種締合狀態下苯甲酸 $\text{C}=\text{O}$ 鍵的頻率應接近於自由苯甲酸分子的頻率。雖然我們到現在還沒有看到過苯甲酸氣態的光譜數據，但從 III. III. Раклин^[2] 研究苯甲酸聯合散射光譜的溫度效應的實驗中，可以得知自由苯甲酸分子的 $\text{C}=\text{O}$ 鍵的振動頻率約為 1725 cm^{-1} 。在他的實驗中，當溫度升高時，譜線 1725 cm^{-1} 的強度就加強，而表徵雙聚體的譜線則減弱；這十分可能是當溫度升高時，藉以形成雙聚體的氫鍵破裂，雙聚體分解為單體的緣故。在我們所假設的締合狀態中， $\text{C}=\text{O}$ 鍵上的 O 原子並不受其他原子羣的作用，因之 $\text{C}=\text{O}$ 的頻率應接近於單體苯甲酸的 $\text{C}=\text{O}$ 頻率。同時當苯甲酸溶於乙醚中之後，乙醚的 $\text{C}-\text{O}$ 鍵的光譜顯示為雙線的特性，這對上面所假設的締合狀態也提出了證明。

當苯甲酸溶於甲醇中時，在光譜中觀察到的頻率為 1702 cm^{-1} 及 1722 cm^{-1} ，但是表徵苯甲酸為雙聚體的 $\text{C}=\text{O}$ 頻率 1652 cm^{-1} 則完全不出現，後一個情況證明苯甲

酸分子在甲醇中彼此締合為雙聚體的狀態並不存在,或者至少也為數極少,其振動強度不足以顯示在照像片上。1702 cm^{-1} 及 1722 cm^{-1} 的出現則說明有另外不同的締合狀態的存在。與在乙醚中的情況相似,頻率 1722 cm^{-1} 所表示的締合狀態為:



頻率 1702 cm^{-1} 的出現則表示另外一種締合狀態,根據其強度來看,這種締合狀態是最主要的一種。頻率 1702 cm^{-1} 較單體苯甲酸分子的 $\text{C}=\text{O}$ 頻率小很多(約 20 cm^{-1}),同時它也比苯甲酸為雙聚體時的 $\text{C}=\text{O}$ 頻率大很多(約 50 cm^{-1})。頻率發生如此顯著的變化,而且這種變化並不因溶液的被沖淡而有所改變,很明顯是因為 $\text{C}=\text{O}$ 鍵本身受了甲醇分子作用而引起的,也就是苯甲酸 $\text{C}=\text{O}$ 鍵中的 O 原子與甲醇中 OH 羣組成了氫鍵,因而減弱了 $\text{C}=\text{O}$ 鍵的強度:



由上看來,苯甲酸與乙醚與甲醇之間的分子間力是很強的,這與醋酸的情形完全不同^[3],雖然醋酸也和苯甲酸一樣帶有 COOH 羣。這種差異可能是由於苯環而引起。因此當形成氫鍵時,分子的其他組成部分也可能起着一定的作用。

參 考 文 獻

- [1] Bai, K. S., *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **11** (1940), 212.
- [2] Раскин, III. III. и Сечкарев, А. В., *ДАН СССР*, **86** (1952), 509.
- [3] Fénéant Subanne, *J. Phys. et Radium*, **15** (1954), 325.

→ 1652
→ 1606

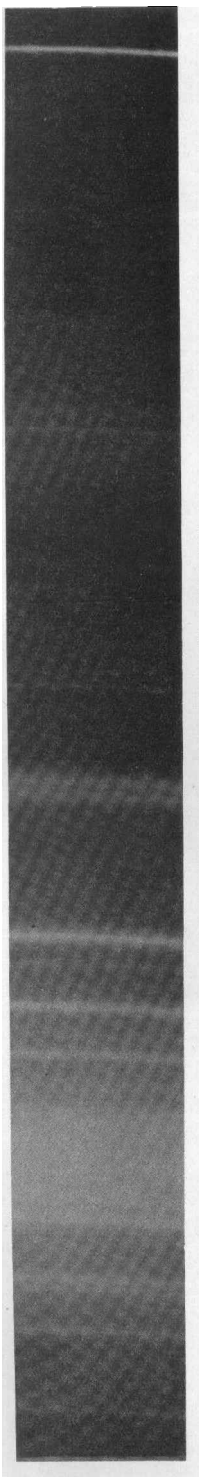


圖 1. 苯甲酸溶於四氯化碳中的聯合散射光譜

→ 1726
→ 1653
→ 1606

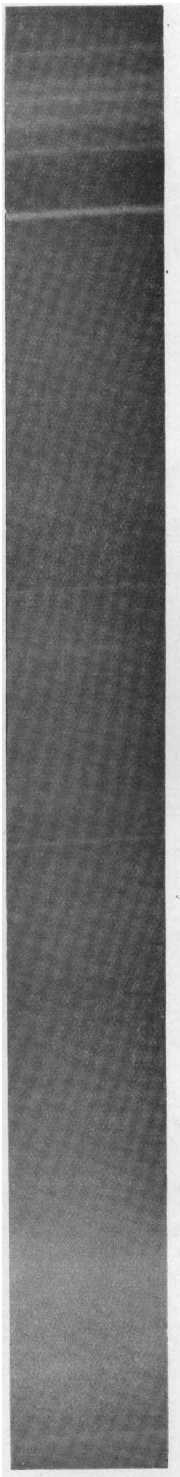


圖 2. 苯甲酸溶於乙酸中的聯合散射光譜

→ 1722
→ 1702
→ 1606



圖 3. 苯甲酸溶於甲醇中的聯合散射光譜