

УДК 547-32+547.461

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ «КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА – АПРОТОННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ»

А. М. Калинин *, Ю. Н. Беспалько, Е. Н. Швед

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, г. Винница, Украина

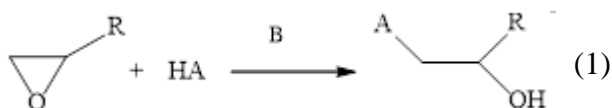
Изучено поведение карбоновых кислот (бензойной, трихлоруксусной, уксусной) в апротонных растворителях в диапазоне температур 5–60 °С методами УФ-спектроскопии, криоскопии и ИК-спектроскопии. Для уксусной кислоты в CCl₄ на основе соответствующих констант равновесия и энтальпии процессов проанализированы количество и устойчивость образующихся самоассоциатов: циклический димер, линейный димер, линейный полимер. Для дикарбоновых кислот (алифатических, фталевой) в ДМСО и ацетонитриле, исходя из значений констант гомоконъюгации, оценена прочность внутримолекулярной водородной связи.

Ключевые слова: карбоновые кислоты, ассоциация, самоассоциаты, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, криоскопия.

Введение

Реакция раскрытия оксиранового цикла протонодонорными нуклеофилами является одной из особых реакций органической химии, ее можно отнести к реакциям и присоединения, и замещения. На стерео- и региоселективность раскрытия цикла, в первую очередь, влияют структура оксирана и условия протекания реакции [1].

Реакция между оксиранами и протонодонорными нуклеофилами (НА) в присутствии оснований (В) происходит, как правило, по крайнему, менее замещенному атому углерода вследствие минимальных пространственных затруднений с образованием «нормальных» продуктов раскрытия оксиранового цикла [2]:



В системе «оксиран – протонодонорный нуклеофил – основание» присутствует одна кислота (протонодонорный нуклеофил НА) и три основания (оксиран – атом кислорода, анион протонодонорного нуклеофила А⁻ и ос-

новный катализатор В), то для понимания характера взаимодействия оксиранов с протонодонорными нуклеофилами (карбоновыми кислотами, фенолами, спиртами и т. п.) в присутствии катализаторов основной природы в реакции (1) важным является рассмотрение особенностей состояния протонодонорных нуклеофилов и их поведения с основаниями в апротонных растворителях. Кислотно-основные взаимодействия в апротонных растворителях представляют собой равновесный процесс, результат которого зависит от индивидуального поведения кислот и оснований в растворах [3].

Целью работы является изучение состояния моно- и дикарбоновых кислот в апротонных растворителях.

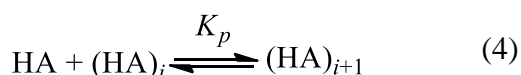
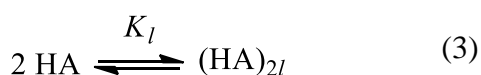
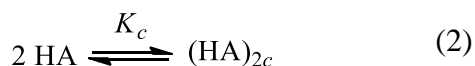
Поведение кислот в растворе

С учетом особенностей строения карбоксильной группы, имеющей как основной, так и кислотный центры, при оценке поведения карбоновых кислот в растворах, необходимо проанализировать возможность образования различных ассоциатов и самоассоциатов. Поскольку реакция (1) в условиях промышленного синтеза проводится в из-

* E-mail: o.kalinskiy@donnu.edu.ua

бытке эпихлоргидрина – апротонного растворителя с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 22$ [4], то изучение процессов ассоциации в двухкомпонентной системе «карбоновая кислота – апротонный растворитель» следует ограничить анализом кислотно-основных взаимодействий в апротонных растворителях.

Состояние карбоновых кислот в растворителях изучается различными методами [5]. Так, согласно крио- и эбулиоскопическим исследованиям, УФ, ПМР, инфракрасной [4, 5] и рамановской спектроскопии [6, 7, 8], DFT-исследованиям [5, 9, 10] в органических растворителях карбоновые кислоты существуют в виде смеси мономера, циклического и линейного димеров, а также линейного полимера, которые участвуют в равновесных процессах [8, 11]:



Равновесие (2) характеризует образование циклического димера из двух мономеров кислоты (K_c), (3) – образование линейного димера (K_l), (4) – присоединение мономера к существующему полимеру из i звеньев (K_p) с образованием полимера с длиной цепи $(i+1)$.

Значения констант равновесия K_c процесса (2), рассчитанные на основании исследований различными методами, для карбоновых кислот в апротонных малополярных растворителях приведены в табл. 1. Для одного и того же растворителя константы димеризации уменьшаются с ростом температуры и увеличением кислотных свойств НА, что приводит к повышению содержания мономерной формы кислоты в состоянии равновесия.

Значения констант равновесия и энтальпии процессов (2)–(4), полученные по данным ПМР спектроскопии, приведены в табл. 2, из которой видно, что значение константы равновесия образования линейного димера из двух мономеров значительно отличается от константы равновесия присоединения мономера к n -полимеру ($n \geq 2$) [8].

Таблица 1. Константы димеризации карбоновых кислот (K_c) в апротонных малополярных растворителях

R' в R'COOH ($pK_a^{H_2O}$ [12])	T, °C	K_c	Растворитель (ϵ [13])	Метод исследования
C ₆ H ₅ (4,18)	5,4	$6,4 \cdot 10^4$	бензол (2,284)	криоскопия [14]
	25	$1,76 \cdot 10^4$	<i>n</i> -гексан (1,890)	УФ спектроскопия [14]
	25	$1,5 \cdot 10^4$	четырёххлористый углерод (2,238)	ИК спектроскопия [14]
	30	3660		
	45	1560		
	60	710		
	35	5830		
	47,5	2250	циклогексан (2,023)	ИК спектроскопия [15]
	60	1210		
	30	456	бензол (2,284)	
	37,5	359		
	45	269		
60	150			
CH ₃ (4,75)	25	2000	четырёххлористый углерод (2,238)	ИК спектроскопия [7]
	25	250	хлороформ (4,806)	
CCl ₃ (0,70)	20	1071	четырёххлористый углерод (2,238)	ИК спектроскопия [16]
	25	730		
	30	578		
	35	405		
	40	329		

На состояние системы «уксусная кислота – CCl₄» наибольшее влияние оказывают процессы циклической и линейной

димеризации. Причем, прочность водородной связи в циклическом димере существенно меньше, чем в линейном (ср. ΔH), в то время

как энергия стабилизации выше [6]. Так, при 40 °С в очень разбавленном растворе уксусной кислоты в ССl₄ (~0,01 мольных долей) содержится: ~58 % циклического димера, ~23 % линейного димера, 14 % мономера, 3 % линейного тримера.

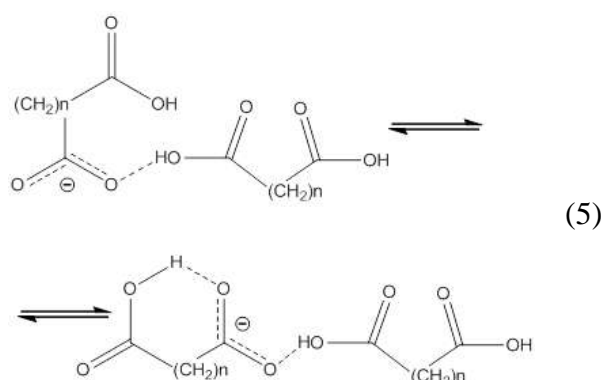
Таблица 2. Константы равновесия (K_c , K_l и K_p) и энтальпии (ΔH) процессов самоассоциации уксусной кислоты в растворе ССl₄ [8]

Процесс ассоциации	Константа равновесия, л/моль			ΔH , кДж/моль
	16,5 °С	31,0 °С	40,0 °С	
(2) – образование циклического димера	1130	650	475	-28
(3) – образование линейного димера	3550	1850	1250	-33
(4) – образование линейного полимера	59,0	44,0	37,1	-15

Сопоставление величин констант равновесия и энтальпии процессов ассоциации в разных средах показывает, что содержание различных ассоциированных форм и мономера кислоты зависит от природы растворителя [6, 8]. Так, если в апротонных протоинертных растворителях, таких как четыреххлористый углерод, бензол [6] проявляются лишь неспецифические взаимодействия, то в апротонных протоактивных растворителях, таких как диэтиловый эфир [14, 17, 18], диоксан [19], ацетон [20], ДМСО [21], молекулы растворителя могут сами выступать в качестве оснований – участников кислотно-основных процессов. Поэтому взаимодействия кислот и оснований в апротонных протоактивных растворителях имеют свои особенности.

Особенности самоассоциации двухосновных кислот

Наличие двух и более карбоксильных групп в карбоновых кислотах усложняет общую картину кислотно-основных взаимодействий. Помимо существования мономерной формы, циклического и линейного димеров, а также линейных полимеров, в системе «поликарбоновая кислота – апротонный растворитель» возможно образование внутримолекулярных ассоциатов, которые участвуют в процессах димеризации и полимеризации, например, по уравнению (5) [19].



При этом длинноцепочечные кислоты сворачиваются в кольца, образуя устойчивую внутримолекулярную водородную связь. Их образование особенно характерно для шести- и семичленных кольцевых структур, но с увеличением длины цепи сила Н-связей уменьшается. Значения констант внутримолекулярной ассоциации (K_{homo}), характеризующей силу внутримолекулярной водородной связи, приведены в табл. 3 [22–24].

Таблица 3. Константы кислотности (pK) и внутримолекулярной ассоциации (K_{homo}) двухосновных карбоновых кислот

Кислота	pK_1			pK_2			K_{homo}	
	СН ₃ CN	ДМСО	Н ₂ O	СН ₃ CN	ДМСО	Н ₂ O	СН ₃ CN	ДМСО
НООС–СООН	14,5	6,2	1,27	27,7	14,9	4,27	4,0·10 ³	–
НООС–СН ₂ –СООН	15,3	7,2	2,86	30,5	18,5	5,7	0,9·10 ³	–
НООС–(СН ₂) ₂ –СООН	17,6	9,5	4,21	29,0	16,7	5,64	0,2·10 ³	<2
НООС–(СН ₂) ₃ –СООН	19,2	10,9	4,34	27,9	15,3	5,27	0,6·10 ³	10
НООС–(СН ₂) ₄ –СООН	20,3	11,9	4,42	26,9	14,1	5,28	1,4·10 ³	8
НООС–(СН ₂) ₇ –СООН	20,8	11,9	4,55	24,8	13,5	5,42	2,7·10 ³	–
о-Фталевая	14,2	6,2	2,95	29,8	16,0	5,41	0,9·10 ²	–

Сопоставление констант кислотности, внутримолекулярной ассоциации двухосновных карбоновых кислот в апротонных растворителях с различной диэлектрической проницаемостью ϵ (ацетонитрил – 37,4, ДМСО – 46,7, вода – 80,1) показывает (табл. 3), что способность к образованию внутримолекулярных ассоциатов увеличивается при понижении полярности растворителя и мало зависит от кислотных свойств и длины углеродного скелета дикарбоновых кислот.

Выводы

Поведение карбоновых кислот в органических растворителях носит сложный характер. Монокарбоновые кислоты могут существовать в растворе в виде смеси мономера, циклического и линейного димеров, а также линейного полимера, причем соотношение содержания ассоциатов и мономера кислоты зависит от природы растворителя. Поликарбоновые кислоты также образуют внутримолекулярные самоассоциаты – гомаконъюгированные соединения, содержащие внутримолекулярную водородную связь. Наличие различных ассоциатов карбоновой кислоты в растворах влияет на эффективную концентрацию кислоты, состояние кислотно-основных взаимодействий в реакции (1).

Список литературы

1. Erden I. Oxiranes and Oxirenes: Monocyclic. Vancouver: Dake University of British Columbia, Elsevier Ltd., 2008. P. 171–217.
2. Алициклические эпоксидные соединения. Реакционная способность / Касьян Л. И. и др. Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та, 2003. 516 с.
3. Dielectric, acoustic, densimetric and viscosimetric investigations of the tributylamine+propionic acid system / Orzechowski K., Pajdowska M., Przybylski J. et al. *PCCP*. 2000. Vol. 2. P. 4676–4681.
4. On the microstructure of organic solutions of mono-carboxylic acids: Combined study by infrared spectroscopy, small-angle neutron scattering and molecular dynamics simulations / Eremin R. A., Kholmurodov K. T., Petrenko V. I. et al. *Chemical Physics*. 2015. Vol. 461. P. 1–10.
5. Self-Association of Acetic Acid in Dilute Deuterated Chloroform. Wide-Range Spectral Reconstructions and Analysis using FTIR Spectroscopy, BTEM, and DFT / Tjahjono M., Cheng S. Y., Li C. Z. et al. *Journal of Physical Chemistry A*. 2010. Vol. 114, N 46. P. 12168–12175.
6. Билобров В. М. Водородная связь. Межмолекулярные взаимодействия. Киев: Наук. думка, 1993. 520 с.
7. Barrow G. M., Yerger E. A. Acid-base reactions in non-dissociating solvents. Acetic acids and triethylamine in carbon tetrachloride and chloroform. *J. Am. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76. P. 5211–5216.
8. Goldman M. A., Emerson M. T. Hydrogen-bonded species of acetic acid in inert solvents. *The Journal of Physical Chemistry*. 1973. Vol. 77, N 19. P. 2295–2299.
9. Tjahjono M., Allian A. D., Garland M. Experimental dipole moments for nonisolatable acetic acid structures in a nonpolar medium. A combined spectroscopic, dielectric, and DFT study for self-association in solution. *Journal of Physical Chemistry B*. 2008. Vol. 112, N 20. P. 6448–6459.
10. Di Tommaso D., Watson K. L. Density Functional Theory Study of the Oligomerization of Carboxylic Acids. *Journal of Physical Chemistry A*. 2014. Vol. 118, N 46. P. 11098–11113.
11. Tsivintzelis I., Kontogeorgis G. M., Panayiotou C. Dimerization of Carboxylic Acids: An Equation of State Approach. *Journal of Physical Chemistry B*. 2017. Vol. 9, N 121. P. 2153–2163.
12. Свойства органических соединений. Справочник / Кузнецов А. Н. и др. Ленинград: Химия, 1984. 318 с.
13. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Ленинград: Химия, 1978. 392 с.
14. Mitsuo I. Ultraviolet absorption study of the molecular association of benzoic acid and its derivatives. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1960. Vol. 4. P. 144–154.
15. Allen G., Watkinson J. G., Webb K. H. An infrared study of the association of benzoic acid in the vapour phase, and in dilute solution in non-polar solvents. *Spectrochimica Acta*. 1966. Vol. 22. P. 807–814.
16. Iijima T.; Kakiuchi H. The relationship between the association constants of phenol with ethers and those of trichloroacetic acid with ethers: Estimation of association constants of trichloroacetic acid with oxirane. *Tetrahedron*. 1979. Vol. 35. P. 299–302.
17. Mitsuo I., Hideo T., Sunao I. Effect of Temperature on Ultraviolet Absorption Spectra of Benzoic Acids and its Relation to Hydrogen Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82, N 7. P. 1559–1564.
18. Haruo H., Jiro T., Saburo N. Ultraviolet absorption spectra of monomer and dimer of benzoic acid. *Journal of molecular spectroscopy*. 1962. Vol. 8. P. 257–275.
19. Деревянко Л. И., Царевская М. Н., Фиалков Ю. Я. Исследование взаимодействия ароматических аминов с уксусной, моно- и трихлоруксусной кислотами в диоксане криоскопическим методом. *Укр. хим. журнал*. 1973. Т. 39, № 5. С. 430–434.
20. Pham H. H., Taylor C. D., Henson N. J. First-Principles Prediction of the Effects of Temperature and Solvent Selection on the Dimerization of Benzoic Acid. *Journal of Physical Chemistry B*. 2013. Vol. 117, N 3. P. 868–876.

21. Investigation of hydrogen bond structure in benzoic acid solutions / Novak P., Vikić-Nopić D., Meić Z. et al. *Journal of Molecular Structure*. 1995. Vol. 356. P. 131–141.

22. Kolthoff I. M., Chantooni Jr. M. K. Intramolecular Hydrogen Bonding in Monoanions of o-Phthalic Acid and the Homologous Oxalic Acid Series in Acetonitrile. *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97, N 6. P. 1376–1381.

23. Chantooni Jr. M. K., Kolthof I. M. Acid-Base Equilibria in Methanol, Acetonitrile, and Dimethyl Sulfoxide in Acids and Salts of Oxalic Acid and Homologs, Fumaric and o-Phthalic Acids. Transfer Activity Coefficients

of Acids and Ions. *The Journal of Physical Chemistry*. 1975. Vol. 79, N 12. P. 1176–1182.

24. Solution conformational preferences of glutaric, 3-hydroxyglutaric, 3-methylglutaric acid, and their mono- and dianions / Gerken J. B., Badger C., Bisbee C. et al. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2008. Vol. 21, N 3. P. 193–197.

Рукопис надійшов до редакції 29.06.2017

УДК 547-32+547.461

Кислотно-основні взаємодії в двокомпонентній системі «карбонова кислота – апротонний розчинник»

О. М. Калінський, Ю. М. Беспалько, О. М. Швед

Вивчено поведінку карбонових кислот (бензойної, трихлороцтової, оцтової) в апротонних розчинниках в діапазоні температур 5–60 °С методами УФ-спектроскопії, криоскопії та ІЧ-спектроскопії. Аналізуючи значення констант димеризації, можна побачити, що при підвищенні температури та кислотних властивостей карбонових кислот кількість димерної форми зменшується, а вміст мономерної форми зростає за рахунок зміни рівноваги. Крім того, на підставі значень констант рівноваги та ентальпії димеризації, циклізації та приєднання мономера до лінійного полімеру, отриманих з даних спектроскопії ЯМР, було показано, що константа рівноваги утворення лінійного димеру з двох мономерів істотно відрізняється від константи додавання мономера до лінійного полімеру. На стан системи «оцтова кислота–CCl₄» найбільше впливають процеси циклічної та лінійної димеризації. Порівняння даних ентальпії утворення свідчить про те, що сила водневого зв'язку набагато менша в циклічному димері, ніж у лінійному, тоді як енергія стабілізації циклічного димера вище. Також, з урахуванням констант рівноваги відповідних процесів, проаналізована кількість та стабільність утворених самоасоціатів: циклічний димер, лінійний димер, лінійний полімер. Порівняння значень констант рівноваги та ентальпії процесів асоціації в різних середовищах показує, що вміст різних асоційованих форм і кислотного мономера залежить від природи розчинника. Більш того, молекули розчинника самі можуть виступати в ролі основи – учасника кислотно-основних процесів. Для дикарбонових кислот (аліфатичних, фталеві) в диметилсульфоксиді й ацетонітрилі, виходячи зі значень констант гомокон'югації, оцінена міцність внутрішньомолекулярного водневого зв'язку.

Ключові слова: карбонові кислоти, асоціація, самоасоціати, ІЧ-спектроскопія, УФ-спектроскопія, криоскопія.

Acid-base interactions in the two-component system “carboxylic acid – aprotic solvent”

A. M. Kalinskyi, Yu. N. Bespal'ko, E. N. Shved

Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsya, Ukraine

The behavior of carboxylic acids (benzoic, trichloroacetic, acetic) in aprotic solvents in the temperature range 5–60 °C was studied by methods of UV spectroscopy, cryoscopy, and IR spectroscopy. Analyzing the values of the dimerization constants, one can see that with increase of temperature and the acid properties of carboxylic acids, the amount of dimeric form decreases, and the content of the monomeric form increases due to the equilibrium shift. Additionally, on the ground of the values of the equilibrium constants and the enthalpy of the dimerization, cyclization and addition of the monomer to the linear polymer obtained from the NMR spectroscopy data, it was shown that the equilibrium constant for the formation of a linear dimer from two monomers differs significantly from the monomer addition constant to the linear polymer. The state of the “acetic acid–CCl₄” system is mostly affected by cyclic and linear dimerization processes. Comparison of the enthalpy of formation data represents that the strength of the hydrogen bond in the cyclic dimer is much less than in the linear dimer, while the stabilization energy is higher. Also, according to the equilibrium constants of the corresponding process, the amount and stability of the self-associates formed were analyzed: cyclic dimer, linear dimer, linear polymer. Comparison of the values of the equilibrium constant and the enthalpy of the association processes in different media shows that the content of various associated forms and the acid monomer depends on the nature of the solvent. Moreover, the molecules of the solvent can themselves act as bases – a participant of the acid-base processes. For dicarboxylic acids (aliphatic, phthalic) in DMSO and acetonitrile, the strength of the intramolecular hydrogen bond was estimated on the basis of the values of the homoconjugation constants.

Keywords: carboxylic acids, association, self-associates, IR spectroscopy, UV spectroscopy, cryoscopy.

References

1. Erden, I. Oxiranes and Oxirenes: Monocyclic. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* 1996, 97–144 DOI: 10.1016/b978-008096518-5.00003-4.

2. Kasian, L. I.; Kasian, A. O.; Okovityi, S. I.; Tarabara, I. N. *Alitciklicheskie epoksidnye soedineniia. Reakcionnaia sposobnost [Alicyclic epoxy compounds. Reactivity]*; Izdatelstvo Dnepropetrovskogo universiteta: Dnepropetrovsk,

Ukraine, 2003. (in Russian)

3. Orzechowski, K.; Pajdowska, M.; Przybylski, J.; Gliński, J.; Kołodziej, H. A. Dielectric, acoustic, densimetric and viscosimetric investigations of the tributylamine propionic acid system. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, 2 (20), 4676–4681 DOI: 10.1039/b005434h.

4. Eremin, R. A.; Kholmurodov, K. T.; Petrenko, V. I.; Rosta, L.; Grigoryeva, N. A.; Avdeev, M. V. On the microstructure of organic solutions of mono-carboxylic acids: Combined study by infrared spectroscopy, small-angle neutron scattering and molecular dynamics simulations. *Chemical Physics* **2015**, 461, 1–10 DOI: 10.1016/j.chemphys.2015.08.017.

5. Tjahjono, M.; Cheng, S.; Li, C.; Garland, M. Self-Association of Acetic Acid in Dilute Deuterated Chloroform. Wide-Range Spectral Reconstructions and Analysis using FTIR Spectroscopy, BTEM, and DFT. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, 114 (46), 12168–12175 DOI: 10.1021/jp106720v.

6. Bilobrov, V. M. *Vodorodnaia sviaz. Mezhmolekuliarnye vzaimodeistviia [Hydrogen bonding. Intermolecular interactions]*; Naukova dumka: Kyiv, 1993. (in Russian)

7. Barrow, G. M.; Yerger, E. A. Acid-Base Reactions in Non-dissociating Solvents. Acetic Acid and Triethylamine in Carbon Tetrachloride and Chloroform. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76 (20), 5211–5216 DOI: 10.1021/ja01649a080.

8. Goldman, M. A.; Emerson, M. T. Hydrogen-bonded species of acetic acid in inert solvents. *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, 77 (19), 2295–2299 DOI: 10.1021/j100638a008.

9. Tjahjono, M.; Allian, A. D.; Garland, M. Experimental Dipole Moments for Nonisolatable Acetic Acid Structures in a Nonpolar Medium. A Combined Spectroscopic, Dielectric, and DFT Study for Self-Association in Solution. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112 (20), 6448–6459 DOI: 10.1021/jp800609w.

10. Tommaso, D. D.; Watson, K. L. Density Functional Theory Study of the Oligomerization of Carboxylic Acids. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, 118 (46), 11098–11113 DOI: 10.1021/jp509100u.

11. Tsivintzelis, I.; Kontogeorgis, G. M.; Panayiotou, C. Dimerization of Carboxylic Acids: An Equation of State Approach. *The Journal of Physical Chemistry B* **2017**, 121 (9), 2153–2163 DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10652.

12. Kuznetsov, A. N.; Kuznetsova, L. M.; Plechko, R. L. *Svoistva organicheskikh soedinenii. Spravochnik [Properties of organic compounds. Handbook]*; Khimiya: Leningrad, 1984.

13. Rabinovich, V. A.; Khavin, Z. I. *Kratkii khimicheskii spravochnik*; Khimiya: Leningrad, 1978. (in Russian)

14. Ito, M. Ultraviolet absorption study of the molecular association of benzoic acid and its derivatives. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1960**, 4 (1-6), 144–154 DOI: 10.1016/0022-2852(60)90074-6.

15. Allen, G.; Watkinson, J.; Webb, K. An infra-red study of the association of benzoic acid in the vapour phase, and in dilute solution in non-polar solvents. *Spectrochimica Acta* **1966**, 22 (5), 807–814 DOI: 10.1016/0371-1951(66)80110-8.

16. Iijima, T.; Kakiuchi, H. The relationship between the association constants of phenol with ethers and those of trichloroacetic acid with ethers. *Tetrahedron* **1979**, 35 (3), 299–302 DOI: 10.1016/0040-4020(79)80065-4.

17. Ito, M.; Tsukioka, H.; Imanishi, S. Effect of Temperature on Ultraviolet Absorption Spectra of Benzoic Acids and its Relation to Hydrogen Bonding. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, 82 (7), 1559–1564 DOI: 10.1021/ja01492a011.

18. Hosoya, H.; Tanaka, J.; Nagakura, S. Ultraviolet absorption spectra of monomer and dimer of benzoic acid. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1962**, 8 (1-6), 257–275 DOI: 10.1016/0022-2852(62)90027-9.

19. Derevianko, L. I.; Tcarevskaia, M. N.; Fialkov, I. I. Issledovanie vzaimodeistviia aromaticheskikh aminov s uksusnoi, mono- i trihloruksusnoi kislotami v dioksane krioskopicheskim metodom [Cryoscopic study of aromatic amines interaction with acetic, mono- and trichloro acetic acids in dioxane]. *Ukr. Chem. J.* **1973**, 39, 430–434. (in Russian)

20. Pham, H. H.; Taylor, C. D.; Henson, N. J. First-Principles Prediction of the Effects of Temperature and Solvent Selection on the Dimerization of Benzoic Acid. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, 117 (3), 868–876 DOI: 10.1021/jp3062465.

21. Novak, P.; Vikić-Topić, D.; Meić, Z.; Sekušak S.; Sabljčić, A. Investigation of hydrogen bond structure in benzoic acid solutions. *Journal of Molecular Structure* **1995**, 356 (2), 131–141 DOI: 10.1016/0022-2860(95)08939-s.

22. Kolthoff, I. M.; Chantooni, M. K. Intramolecular hydrogen bonding in monoanions of o-phthalic acid and the homologous oxalic acid series in acetonitrile. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97 (6), 1376–1381 DOI: 10.1021/ja00839a015.

23. Chantooni, M. K.; Kolthoff, I. M. Acid-base equilibria in methanol, acetonitrile, and dimethyl sulfoxide in acids and salts of oxalic acid and homologs, fumaric and o-phthalic acids. Transfer activity coefficients of acids and ions. *The Journal of Physical Chemistry* **1975**, 79 (12), 1176–1182 DOI: 10.1021/j100579a007.

24. Gerken, J. B.; Badger, C.; Bisbee, C.; Gardner, S.; Qi, Y.; Vilà, V. D.; Roberts, J. D. Solution conformational preferences of glutaric, 3-hydroxyglutaric, 3-methylglutaric acid, and their mono- and dianions. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2008**, 21 (3), 193–197 DOI: 10.1002/poc.1277.