

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. Ф. ЧЕШКО и Н. Ш. ТАВАДЗЕ

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ БЕНЗОЛ — НИТРОБЕНЗОЛ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 19 I 1954)

Бензольное кольцо является основным регулятором действия важнейших органических веществ. Окраска, канцерогенность, химиотерапия зависят от состояния бензольного кольца в соединении.

Бензольное кольцо замечательно своей изменчивостью.

В бензольном кольце π -электроны принадлежат в равной мере шести силовым ядерным центрам. Взаимодействие этих электронов очень интенсивно — они полностью делокализованы. Электронная система бензольного кольца металлоподобна (1). Делокализованные π -электроны могут играть роль электронов

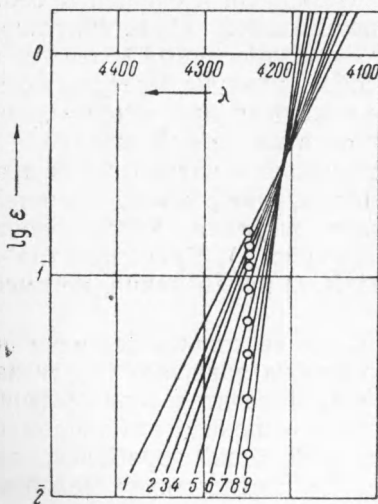


Рис. 1

Рис. 1. 1 — $C_6H_5NO_2$; 2 — $0,8M C_6H_5NO_2 + 0,2M C_6H_6$; 3 — $0,7M C_6H_5NO_2 + 0,3M C_6H_6$; 4 — $0,6M C_6H_5NO_2 + 0,4M C_6H_6$; 5 — $0,5M C_6H_5NO_2 + 0,5M C_6H_6$; 6 — $0,4M C_6H_5NO_2 + 0,6M C_6H_6$; 7 — $0,3M C_6H_5NO_2 + 0,7M C_6H_6$; 8 — $0,2M C_6H_5NO_2 + 0,8M C_6H_6$; 9 — $0,1M C_6H_5NO_2 + 0,9M C_6H_6$.

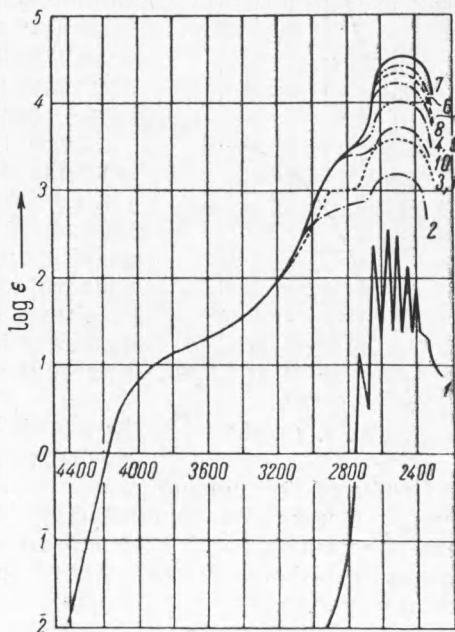


Рис. 2

Рис. 2. 1 — C_6H_6 ; 2 — $0,17M C_6H_6 + 0,03M C_6H_5NO_2$; 3 — $0,14M C_6H_6 + 0,06M C_6H_5NO_2$; 4 — $0,12M C_6H_6 + 0,08M C_6H_5NO_2$; 5 — $0,10M C_6H_6 + 0,10M C_6H_5NO_2$; 6 — $0,08M C_6H_6 + 0,12M C_6H_5NO_2$; 7 — $0,06M C_6H_6 + 0,14M C_6H_5NO_2$; 8 — $0,04M C_6H_6 + 0,16M C_6H_5NO_2$; 9 — $0,03M C_6H_6 + 0,17M C_6H_5NO_2$; 10 — $0,01M C_6H_6 + 0,19M C_6H_5NO_2$; 11 — $C_6H_5NO_2$.

проводимости. Диамагнитная восприимчивость бензола аномально велика в направлении, перпендикулярном к плоскости кольца ($\perp 91 \cdot 10^6$,

|| $37 \cdot 10^6$). Поляризуемость молекулы бензола в плоскости кольца ($123,1 \cdot 10^{-25}$) значительно больше, чем в перпендикулярном направлении ($63,5 \cdot 10^{-25}$). Бензольное кольцо может рассматриваться как сверхпроводник с замкнутым электронным током по его периметру ⁽²⁾. Порядок симметрии, значения межатомных расстояний и теплот разрыва связей, отсутствие дипольного момента подкрепляют этот вывод.

Хорошо изучена изменчивость бензольного кольца под влиянием функциональных групп, замещающих водородные атомы в молекуле бензола. Однако реакции замещения в молекуле бензола проходят обычно в жестких условиях, в которых резко и необратимо деформируются и электронная и ядерная системы бензольного кольца. Переходные состояния не наблюдаются. В молекуле бензола нет двойных связей; в молекулах его производных, как видно по спектрам комбинационного рассеивания, они есть.

В 1950 г. Холланд и Лефевр обнаружили, что бензол, растворенный в нитробензоле, проявляет дипольный момент от 1,2 до 2 D ⁽³⁾.

Мы подвергли исследованию бинарную систему бензол — нитробензол методом физико-химического анализа Курнакова. Была изучена зависимость спектров поглощения и показателя преломления системы от ее состава. По экспериментальным данным строились кривые состав — свойство.

Бензол был синтезирован и очищен в соответствии с его спектральной характеристикой ⁽⁴⁾. Нитробензол, синтезированный и перегнанный обычным способом, дважды переосаждался водой из раствора в концентрированной серной кислоте; хранился он в кварцевой склянке.

Смесь жидких бензола и нитробензола проявляет сплошное поглощение с четкой границей. Критерием его была выбрана интенсивность линии λ 4250 Å (см. рис. 1). Кривая состав — $\lg \varepsilon_{4250 \text{ Å}}$ (см. рис. 3, 1) параболична, не имеет особых точек.

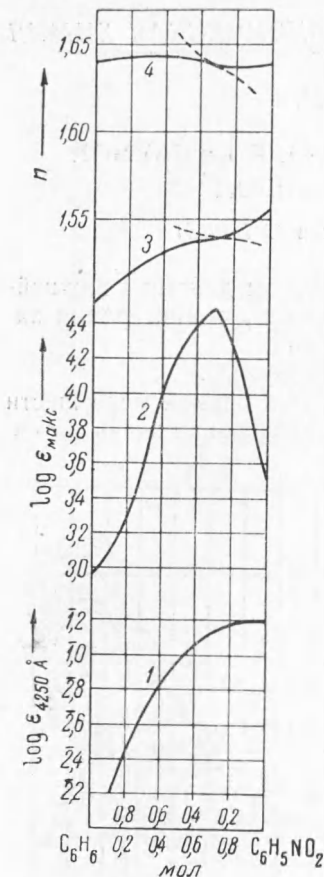


Рис. 3. $t = 16^\circ$

Чтобы обойти маскирующее влияние мощного светопоглощения нитробензола в конденсированной фазе, была проверена зависимость показателя преломления той же системы от состава. Показатель преломления измерялся рефрактометром Аббе. Кривая состав — показатель преломления (см. рис. 3, 3) имеет особую точку, в которой общий параболический ход кривой меняет знак. Этой точке перехода соответствует молярное отношение бензола и нитробензола 2 : 5.

Спектрографическое исследование системы бензол — нитробензол было повторено в условиях, близких к газообразным — в гексановом растворе. Исследование растворов дает представление о межмолекулярном взаимодействии, так как растворение вещества и его состояние в растворе обусловлено межмолекулярным взаимодействием.

Гексан очищался обычным для спектрографических целей способом. Суммарная концентрация составляла 0,2 мол/л. Поглощение избирательно. Критерием был принят максимум поглощения (см. рис. 2).

Кривая состав — $\lg \varepsilon_{\max}$ (см. рис. 3, 2) образует резкий пик в точке молярного отношения бензола и нитробензола 2 : 5. Вне пика изменение лишь слабо отклоняется от прямолинейности.

Было повторено и измерение показателя преломления системы бензол — нитробензол в гексановом растворе. Кривая состав — показатель преломления (рис. 3, 4) подобна кривой 3, от которой она отличается параллельностью координате состава. Ее особая точка отвечает тому же молярному отношению бензола и нитробензола 2 : 5. Изменение суммарной концентрации как одного из условий равновесия не изменяет положения особой точки относительно координаты состава.

Общий характер кривых свидетельствует об определенном межмолекулярном взаимодействии бензола и нитробензола, приводящем к постоянным стехиометрическим отношениям 2 : 5 между ними в растворах. Образование определенного комплекса $2C_6H_6 \cdot 5C_6H_5NO_2$ можно представить как поляризацию и ориентирование бензольных молекул в силовом поле дипольных молекул нитробензола с полной или частичной компенсацией дипольного момента. Ориентированными следует считать молекулы, образующие ось диполя с направлением силового молекулярного поля угол, близкий к нулю.

Наблюдения бензола в поляризующих растворителях дают возможность исследования обратимой изменчивости только электронной системы бензольного кольца под мягким воздействием среды — растворителя. Бензольная молекула, поляризуясь в растворе, переходит во вполне наблюдаемое состояние готовности к образованию ковалентной связи. Отделив растворитель и заменив его другим, можно целеустремленно изменять состояние бензольного кольца и регулировать оттенки его свойств.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
20 X 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Ehrenfest, Zs. f. Phys., **58**, 719 (1929). ² М. В. Волькенштейн, Проблемы физической оптики, 1951, стр. 119. ³ H. G. Holland, R. J. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc., 2166 (1950). ⁴ Ф. Ф. Чешко, ЖФХ, **27**, 157 (1953).