

PACS numbers: 64.75.Bc, 82.30.Vy, 82.35.Np, 82.45.Wx, 82.80.Fk

Об эффекте упорядочения мета-нитроизомера — продукта реакции электрофильного нитрования монозамещённых бензола и закономерности растворения фуллерена C₆₀ в монозамещённых бензола

Н. С. Аникина, Д. В. Щур, О. Я. Кривущенко, С. Ю. Загинайченко,
А. П. Помыткин

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

Открыт эффект упорядочения мета-нитроизомеров, заключающийся в том, что расположение нитроизомеров в порядке роста их концентрации мета-нитроизомеров, — продукта реакции электрофильного нитрования монозамещённых бензола, — приводит к образованию таблицы монозамещённых бензола, где каждое соединение имеет своё жёстко определённое место по расположению орто-, мета- и пара-нитроизомеров. Методом сопоставительного исследования физико-химических параметров монозамещённых бензола дано объяснение изменения состава продуктов реакции электрофильного замещения под воздействием положительных мезомерных эффектов и положительных электрических зарядов заместителей. Положительное энергетическое поле зарядов заместителей изменяет подвижность π -электронной системы ароматического ядра, и его действие направлено, в первую очередь, на мета-положения. Впервые показано, что растворимость фуллерена C₆₀ в галогенбензолах и алкилбензолах протекает по одному и тому же механизму: реагирующим фактором является нелокализованная π -электронная система бензольного ядра. В растворе молекулы фуллерена C₆₀ находятся в виде комплексов с переносом заряда π -типа. Высказано предположение, что в метилзамещённых бензолах, содержащих атомы галогена в метильной группе, реагирующим фактором является неподелённая пара p -электронов галогенов.

Відкрито ефект впорядкування мета-нітроізомерів, який полягає в тім, що розташування нітроізомерів у порядку зростання їх концентрації мета-нітроізомерів, — продукту реакції електрофільного нітрування монозаміщених бензолу, — призводить до утворення таблиці монозаміщених бензолу, де кожна сполука має своє жорстко визначене місце за розташуванням орто-, мета- та пара-нітроізомерів. Методом порівняльного дослідження

фізико-хімічних параметрів монозаміщених бензолу дано пояснення зміни складу продуктів реакції електрофільного заміщення під впливом позитивних мезомерних ефектів і позитивних електричних зарядів замісників. Позитивне енергетичне поле зарядів замісників змінює рухливість π -електронної системи ароматичного ядра, і його дія спрямована, в першу чергу, на мета-положення. Вперше показано, що розчинення фуллерену C_{60} в галогенбензолах і алкілбензолах відбувається за одним і тим же механізмом: реагуючим фактором є нелокалізована π -електронна система бензольного ядра. У розчині молекулі фуллерену C_{60} знаходяться у вигляді комплексів з переносом заряду π -типу. Висловлено припущення, що в метилзаміщених бензолу, що містять атоми галогену в метильній групі, реагуючим фактором є неподілена пара p -електронів галогенів.

The effect of meta-nitroisomers' ordering is discovered and consists in the fact that the distribution of nitroisomers in order of increasing of concentrations of meta-nitroisomers, product of the reaction of electrophilic nitration of monosubstituted benzene, leads to the formation of monosubstituted benzene table, where each compound has a fixed-determined place by the location of ortho-, meta- and para-nitroisomers. An explanation for changes in the composition of the reaction products of electrophilic substitution under the influence of positive mesomeric effects and positive electric charges of substituents is given by the method of comparative study of physicochemical parameters of monosubstituted benzene. Positive energy field of substituents' charges changes the mobility of π -electron system of aromatic nucleus, and its action is directed, primarily, onto the meta-positions. As shown for the first time, the solubility of C_{60} fullerene in halogen benzenes and alkyl-benzenes proceeds by the same mechanism—the nonlocalized π -electron system of benzene nucleus is the reacting factor. The molecules of C_{60} fullerene in solution are in the form of complexes with a π -type charge-transfer. As suggested, the lone pair of p -electrons of halogens is the responsive factor in methyl-substituted benzene containing the halogen atoms in the methyl group.

Ключевые слова: фуллерен, ароматические углеводороды, электронные эффекты заместителей, потенциалы ионизации.

(Получено 17 января 2012 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых направлений в химии фуллеренов является установление закономерностей их взаимодействия с молекулами растворителей. Интерес к химии растворения фуллерена C_{60} , как к молекуле с уникальным строением, вызван как прикладной, так и фундаментальной значимостью этой проблемы.

Обзор работ, посвященных изучению процесса растворения фуллерена, показал, что, в основном, целью первых работ был поиск универсального параметра растворимости C_{60} [1–3]. Выяснилось, что ни одно из изученных физических свойств растворителей не от-

вечает поставленным к нему требованиям.

До сих пор выполняются работы по нахождению обобщающего уравнения, способного прогнозировать растворимость фуллерена C_{60} , с использованием метода концепции молекулярного подобию [4–11]. Обзор этих работ показывает, что и в этом направлении поставленная цель до настоящего времени еще не достигнута. По-видимому, учитывая это обстоятельство, авторами работы [12] высказано предположение, что фуллерены, а также другие наноструктуры, вряд ли могут быть представлены с помощью «классической» молекулярной схемы.

В опубликованных ранее работах [13–17], процесс растворения фуллерена C_{60} мы рассматриваем в рамках закономерностей межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия (МДАВ), приводящего к образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ) π -типа. Однако наряду с факторами, подтверждающими донорно-акцепторное взаимодействие молекул C_{60} с молекулами производных ароматических углеводородов, существуют факторы, которые не вписываются в рамки представлений о донорно-акцепторных взаимодействиях. Например, растворимость C_{60} в галоген- и алкилбензолах находится в прямо пропорциональной зависимости от потенциалов ионизации молекул этих растворителей. Тогда как, в соответствии с современными представлениями, эта взаимосвязь должна быть обратно пропорциональной. Этот эффект, обнаруженный при исследовании механизма растворения C_{60} [17], который мы назвали эффектом потенциала ионизации «эффектом PI», наблюдается только в тех случаях, когда заместитель в молекуле бензола является электронодонором.

Учитывая результаты этих работ, было сделано заключение, что появление этого эффекта обусловлено тем, что положительный мезомерный эффект превалирует над отрицательными индуктивными эффектами заместителей, которые в таком случае должны нести положительный электрический заряд, включая и галогенные заместители. В результате энергетическое поле положительных зарядов заместителя уменьшает поляризуемость π -электронной системы бензольного ядра прямо пропорционально положительным мезомерным эффектам заместителей, что и вызывает увеличение энергии ионизации молекул производных бензола с электронодонорными заместителями.

Кроме этого, величины потенциалов ионизации молекул ароматических доноров значительно превосходят потенциал ионизации молекулы фуллерена C_{60} , который играет, в данном случае, роль акцептора π -электронов. Согласно же современным представлениям, акцептор должен иметь большее значение потенциала ионизации, чем донор.

В работе [17] мы использовали значения мезомерных эффектов Беккера [18], полученные им как разность дипольных моментов

производных ароматических углеводородов $\mu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-X})$ - и алифатических углеводородов с атомом галогена $\mu(\text{C}_2\text{H}_5\text{-X})$. При этом Беккер, пользуясь существующей установкой, что «при всех значениях дипольного момента направление его характеризуется знаком заряда на заместителе в соответствии с определением индуктивного эффекта», поставил знак минус для дипольных моментов галогенбензолов. В настоящей работе мы поставили знак плюс для этих ситуаций и получили новые значения положительных мезомерных эффектов для галоген- и алкилзамещенных бензолов, которые приведены в табл. 1.

Значения мезомерных эффектов увеличились больше, чем на порядок, за исключением мезомерного эффекта фтора в качестве заместителя, который также вырос на порядок, однако стал меньше, чем для *трет*-бутилбензола; см. табл. 1. Знак (+) мы поставили на том основании, что «эффект PI» можно объяснить, как показано выше,

ТАБЛИЦА 1. Монозамещенные бензола в порядке роста *мета*-изомера в продукте реакции электрофильного нитрования, составы нитроизомеров, а также растворимость фуллерена C_{60} в замещенных бензола, потенциал ионизации соединений и мезомерные эффекты заместителей.

№ п.п.	Заместители	Нитроизомеры				$P_{\text{C}_{60}}$, мг·мл ⁻¹	М.э., D	ПН, эВ
		мета-	орто-	пара-	$\Sigma_{\text{о.п.}}$			
1	-F	0,0	12,4	87,6	99,5	1,2	3,49	9,2
2	-Cl	0,9	29,6	69,5	99,1	5,7	3,78	9,07
3	-Br	1,2	36,5 ¹⁾	62,3 ¹⁾	98,8	4,6 ¹⁾	3,70	8,98
4	-I	2,1	37,9	60,0	97,9	2,1	3,60	8,73
5	-OCH ₃	2,0	44,0	54,0	—	5,60	—	8,22
6	-CH ₃	4,4	58,4	37,2	95,6	3,0	3,64 ²⁾	8,82
7	-CH ₂ CH ₃	6,5	45,0	48,5	93,5	2,16	3,60 ²⁾	8,76
8	-CH(CH ₃) ₂	7,7	30,0	62,3	92,3	1,20	3,55 ²⁾	8,69
9	-C(CH ₃) ₃	11,5	15,8	72,7	88,5	0,90	3,54 ²⁾	8,68
10	-CH ₂ Cl	14,0	32,0	54,0	—	2,46	—	9,14
11	-CHCl ₂	33,8	23,3	42,9	—	—	—	—
12	-CCl ₃	64,5	6,8	28,7	—	—	—	—
13	-COOCH ₃	68,4	28,3	3,3	—	—	—	—
14	-COOC ₂ H ₅	72,0	24,0	4,0	—	—	-0,15	—
15	-CHO	72,0	19,0	9,0	28,0	0,41	-0,22	9,53
16	-C≡N	81,0	17,0	2,0	19,0	0,41	-0,39	9,705
17	-NO ₂	93,3	6,40	0,3	6,7	0,80	-0,69	9,92

Примечания. ¹⁾ Исправлено величину $P_{\text{C}_{60}}$ для бромбензола 3,3 мг·мл⁻¹ на 4,6 мг·мл⁻¹, учитывая линейный характер зависимости всех физико-химических параметров. ²⁾ Рассчитанные значения М.э. алкильных заместителей бензола.

именно при наличии положительного заряда на заместителе бензола. Кроме этого, как будет показано дальше, на основании наличия положительного заряда на заместителях, действующих через пространство, можно объяснить и порядок расположения нитроизомеров в табл. 1. В литературе встречаются высказывания, что влияние электронного поля, действующего через пространство, превалирует над поляризацией по σ -связям [19] и что знак заряда на атомах молекулы относится к неопределяемым величинам [20].

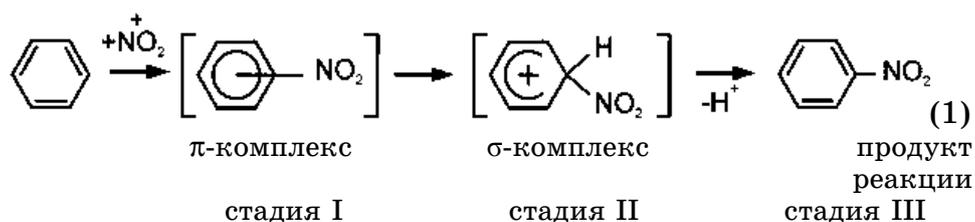
Согласно современным представлениям реакции МДАВ с переносом заряда от ароматических молекул на электронодефицитную молекулу относятся к одному из основных классов реакций ароматических углеводородов — электрофильному ароматическому замещению (ЭАЗ) водорода бензольного кольца. Эти оба вида реакций МДАВ и ЭАЗ отличаются высокой чувствительностью к электронным эффектам заместителей. Например, состав изомеров в продукте реакции ЭАЗ монозамещенных бензола отображает распределение электрических зарядов на атомах углерода бензольного кольца монозамещенного бензола (МЗБ). Поэтому логично предположить существование корреляции между растворимостью C_{60} в МЗБ и концентрациями нитроизомеров в продуктах ЭАЗ.

1.1. Особенности реакции электрофильного ароматического замещения

Интерес к реакциям ЭАЗ вызван тем, что эти реакции и реакции МДАВ объединяют в широкий круг родственных реакций кислотно-основных взаимодействий. Особый интерес для настоящего исследования представляет экспериментально доказанный факт, заключающийся в том, что одним из характеристических свойств реакции ЭАЗ является определяющее влияние природы заместителя на соотношение изомеров в продукте реакции.

Предыдущие наши исследования показывают, что реакция растворения фуллерена в МЗБ отличается высокой чувствительностью к варьированию заместителей. Поэтому логично было предположить существование корреляции между физико-химическими параметрами реакций растворения C_{60} и реакциями ЭАЗ.

Классическим примером реакции ЭАЗ является электрофильное мононитрование МЗБ. В соответствии с современным представлением реакции ЭАЗ проходят в три стадии. Согласно квантово-химическим расчетам и многочисленным экспериментальным данным, на первой быстрой равновесной стадии (I) образуется комплекс с переносом заряда π -типа, который, в зависимости от энергетического состояния реагентов, на второй стадии (II) превращается в σ -комплекс, трансформирующийся затем, на третьей стадии (III), в индивидуальное соединение с новой σ -связью:



Существует положение, согласно которому реагентом на стадии (I) является делокализованная π -электронная система ароматического ядра (π -ЭСАЯ). *Стабильность* образующегося π -комплекса является функцией степени переноса заряда от донора к акцептору, зависящая от плотности π -ЭСАЯ и ее подвижности, т.е. поляризуемости. Стабильность π -комплекса, плотность и поляризуемость π -ЭСАЯ изменяются при варьировании заместителя. На второй стадии (II), в отличие от первой, возможно образование трех видов σ -комплексов — *орто*-, *мета*- и *пара*- σ -комплекса. Стабильность каждого из них зависит от электронных эффектов заместителя — мезомерного (М.э.) и индуктивного. На третьей стадии (III) образуется ковалентное соединение. В отличие от реакции ЭАЗ, реакция МДАВ останавливается на стадии образования π -комплекса. Исследования изменения распределения электрических зарядов в молекуле бензола, являющихся источниками реакционной силы атомов, происходящего под влиянием вводимых в бензольное кольцо функциональных групп, продолжают уже много десятилетий, но являются актуальными и в настоящее время.

Цель настоящей работы состоит в выявлении возможных корреляций между растворимостью фуллерена C_{60} и экспериментальными значениями физико-химических параметров реакции ЭАЗ. Особый интерес представляет существование корреляций между концентрациями *орто*-, *мета*- и *пара*-нитроизомеров, источниками информации о реакционной силе атомов углерода бензольного кольца, с растворимостью C_{60} в этих монозамещенных бензола.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

2.1. Эффект упорядочения мета-нитроизомеров

Анализируя характер соотношений двух параметров — растворимости фуллерена ($P_{\text{C}_{60}}$) и положительного мезомерного эффекта заместителя ($+M$) с концентрациями C_{o-} , C_{m-} и C_{p-} -нитроизомеров, было замечено, что соотношения ($P_{\text{C}_{60}} - C_{m-}$) и ($+M - C_{m-}$), для всех гомологических рядов, имеют линейный обратно пропорциональный характер; см. табл. 1. Расположение исследуемых соединений в порядке роста концентрации *мета*-нитроизомеров, привело к образо-

ванию своеобразной «упорядоченной таблицы монозамещенных бензолов» — табл. 1, где каждое соединение имеет свое жестко определенное место в соответствии с изменением соотношения нитроизомеров в продукте реакции ЭАЗ. Расположение соединений в порядке роста концентрации *орто*- или *пара*-изомеров приводит к хаосу и не дает возможности установить какие-либо общие закономерности изменения состава нитроизомеров при изменении заместителя.

Как видно из табл. 1, монозамещенные бензола расположились в порядке уменьшения их донорной способности. Первыми сверху расположены два гомологических ряда галоген- и алкилзамещенных бензола.

Между гомологическими рядами галогенбензолов и алкилбензолов расположено соединение метоксибензол (анизол, соединение № 5). Нам не удалось найти для этого соединения значения М.э. Однако, судя по растворимости C_{60} в этом соединении равном $5,60 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$, его +М.э. должен быть высоким. Здесь явно должны быть гомологи метоксибензола с заместителями $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_3\text{H}_7$ и так далее. На существование гомологов указывают довольно большие интервалы между концентрациями *орто*-, *мета*- и *пара*-нитроизомеров соединений № 5 и № 6.

Затем идет гомологический ряд производных бензола, в которых атомы хлора находятся в метильном заместителе. Эти соединения представляют интерес тем, что в реакции переноса заряда может участвовать как π -электронная система ароматического ядра, так и НЭП p -электронов атома хлора.

В нижней части таблицы находятся монозамещенные бензола, содержащие электроноакцепторные заместители. Оказалось, что они расположены в порядке роста отрицательных мезомерных эффектов (М.э.) заместителей, т.е. также в порядке уменьшения донорных свойств π -электронной системы ароматического кольца, если считать увеличение $-\text{М.э.}$ равносильным уменьшению $+\text{М.э.}$

Выше мы показали, что, в ароматических углеводородах с электродонорными заместителями, концентрации *мета*-нитроизомеров находятся в обратно пропорциональной зависимости с растворимостью фуллерена C_{60} и с положительными мезомерными эффектами. Однако, существует обратно пропорциональное соотношение между концентрациями *мета*-нитроизомеров и суммой *орто*- и *пара*-нитроизомерами (Σo -, p -) а величина Σo -, p - растет от нитробензола к фторбензолу, как видно из табл. Поэтому при сопоставительном исследовании удобнее пользоваться, вместо концентрации *мета*-нитроизомеров, величиной Σo -, p - в виде меры донорной способности галоген- и алкилзамещенных бензола, что является логичным, учитывая, что делокализованная π -электронная плотность создается p -электронами атомов углерода, расположенными в *орто*- и *па*-

ра-положениях ароматического ядра.

База экспериментальных данных по растворимости C_{60} взята из работ [1, 4–6].

2.2. Растворимость C_{60} в галогензамещенных бензола

Растворимость фуллерена C_{60} в галогензамещенных бензола растет в ряду



и резко падает во фторбензоле.

Существует положение, что в процессе образования π -комплекса на первой стадии ЭАЗ, реагентом является делокализованная π -электронная система ароматического ядра [21]. Это положение четко проявляется при сопоставлении растворимости фуллерена $P_{C_{60}}$ с $\sum o$ -, n -соотношение этих величин имеет прямо пропорциональную зависимость в растворах галогензамещенных и алкилзамещенных бензолов, как будет показано ниже.

Все точки на зависимости ($C_{o-} - C_{n-}$), представленной на рис. 1, лежат на одной прямой, а отношение $\Delta C_{n-} / \Delta C_{o-} \cong -1$.

Соотношения ($P_{C_{60}} - \sum o$ -, n -), (М.э. - $\sum o$ -, n -), а также ($I - \sum o$ -, n -), представленные на рис. 2, рис. 3 и рис. 4 соответственно, являются прямо пропорциональными и указывают на существование корреляции между этими величинами. Корреляция ($I - \sum o$ -, n -) указывает на присутствие «эффекта потенциала ионизации» в реакциях ароматического электрофильного замещения, поскольку между параметром « $\sum o$ -, n -», выполняющим роль плотности π -электронной си-

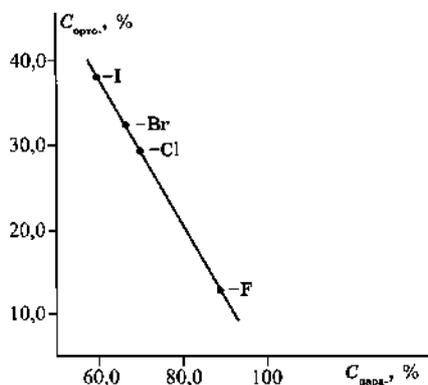


Рис. 1. Зависимость между концентрациями C_{o-} и C_{n-} нитроизомеров галогенбензолов.

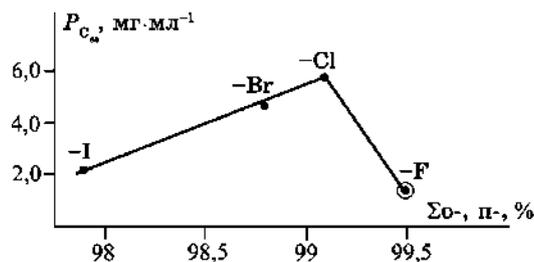


Рис. 2. Соотношения между растворимостью C_{60} и суммой концентраций $\Sigma o-, p-$ галогенбензолов.

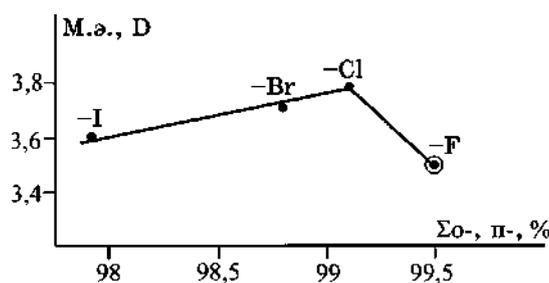


Рис. 3. Соотношения между мезомерными эффектами галогенных заместителей и суммой концентраций $\Sigma o-, p-$ галогенбензолов.

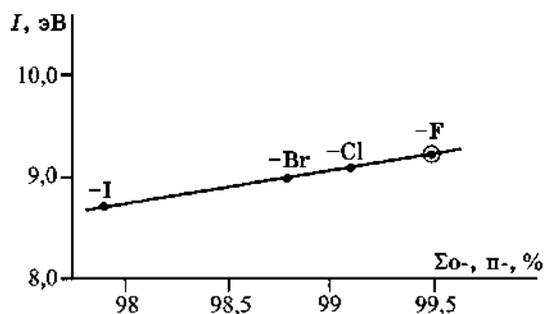


Рис. 4. Корреляция между потенциалами ионизации галогенбензолов и суммой их концентраций $\Sigma o-, p-$.

стемы ароматического ядра галогенбензолов, и потенциалами ионизации «I», наблюдается прямая пропорциональная зависимость, а не обратно пропорциональная, как требуется закономерностями электронной теории.

На рисунках 5 и 6 представлены соотношения мезомерных эффектов и суммы $\Sigma o-, p-$ со значениями электроотрицательностей (χ) ато-

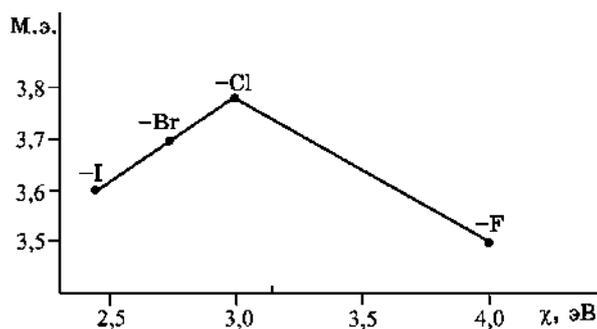


Рис. 5. Корреляция между мезомерными эффектами галогенных заместителей и электроотрицательностью галогенных атомов.

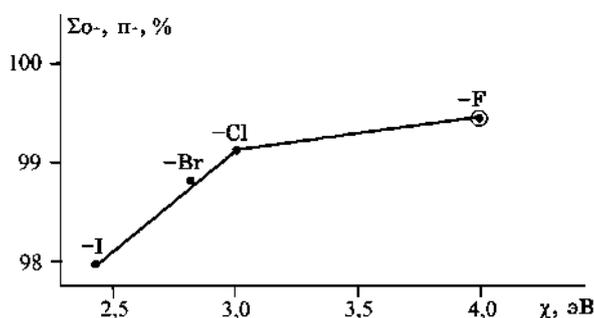


Рис. 6. Корреляция между суммой концентраций $\Sigma o-, п-$ и электроотрицательностью галогенных атомов.

мов галогенов ($M.э.-\chi$) и $\Sigma o-, п-\chi$) соответственно, находящиеся в прямо пропорциональной зависимости. Оба соотношения свидетельствуют об известном необычном поведении галогенов, заключающемся в том, что согласно современным представлениям между этими параметрами должно быть обратно пропорциональное соотношение, поскольку чем больше электроотрицательность заместителя, тем меньше должен быть его мезомерный эффект. И до настоящего времени ответ на вопрос, почему мезомерный эффект йодбензола меньше мезомерного эффекта хлорбензола, не получил убедительного объяснения.

2.3. Алкилзамещенные бензола

Особое место в реакциях электрофильного замещения ароматических углеводородов занимают алкилзамещенные бензола, которым приписывается положительный мезомерный эффект, уменьшающийся в ряду заместителей:



и положительный индуктивный эффект, растущий в обратном порядке.

Эффект мезомерии алкильных заместителей, открытый в первой трети прошлого столетия, связан с эффектом, получившим название «эффектом Натана–Бейкера». Эффект заключается в том, что при мономолекулярном гидролизе *n*-алкилбензгидрилхлорида хлор отделяется от молекулы в виде аниона. Поэтому гидролиз должен протекать легче в том случае, когда в молекуле имеются группы, повышающие электронную плотность в реакционном центре.

По своему индуктивному действию *трет*-бутильная группа должна была бы способствовать гидролизу в большей степени, чем метильная. В действительности имеет место обратное — относительная скорость гидролиза метилбензгидрилхлорида наибольшая и падает в ряду (3). Теоретическое объяснение этого эффекта было дано Маллиkenом на основе метода МО. Согласно Малликену [18, с. 83], эффект сводится к сопряжению, аналогичному π–π-взаимодействиям. Это сопряжение Малликен назвал «гиперконъюгацией». Однако концепция гиперконъюгации воспринимается в настоящее время не всеми исследователями, поскольку влияние алкильных заместителей на физико-химические свойства ароматических соединений может быть объяснено совместным действием стерических и поляризационных эффектов [21].

Тем не менее, мы использовали в настоящей работе значения М.э. алкильных заместителей, определив их по графикам для галогенбензолов — (М.э.–*I*) и (М.э.– $P_{C_{60}}$), имеющим прямо пропорциональный характер, путем графического решения, подставляя значения потенциалов ионизации и растворимости C_{60} для алкилбензолов. Получены, практически одинаковые, по два значения М.э. для каждого алкилбензола, усредненные значения которых приведены в табл. 1 и на графике рис. 7. Сделано это на том основании, что на графике ($P_{C_{60}}-I$), имеющем также прямо пропорциональный характер, все точки для галогенбензолов и алкилбензолов лежат, на одной прямой; см. рис. 8. Это позволяет предполагать, что и на графиках (М.э.–*I*) и (М.э.– $P_{C_{60}}$) точки для галогенбензолов и алкилбензолов должны лежать на одной прямой.

Для проверки предположения мы использовали относительную скорость реакции гидролиза *n*-алкилбензгидрилхлорида $K_{\text{отн}}$. Как видно из рис. 9, между рассчитанными М.э. и $K_{\text{отн}}$ наблюдается прямо пропорциональное соотношение, что свидетельствует в пользу правильности предположения, и оба параметра могут использоваться при сопоставительных исследованиях в качестве донорной силы алкилбензолов.

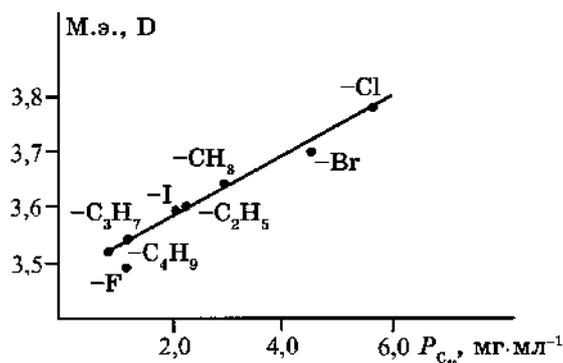


Рис. 7. Зависимость между мезомерными эффектами галогенных и алкильных заместителей и растворимостью C_{60} в этих соединениях.

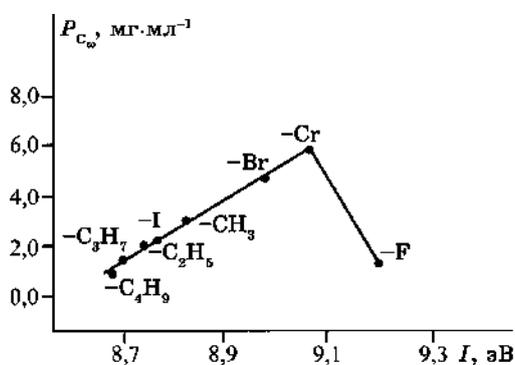


Рис. 8. Корреляция между растворимостью фуллерена C_{60} в галогенбензолах и алкилбензолах и потенциалами ионизации этих соединений.

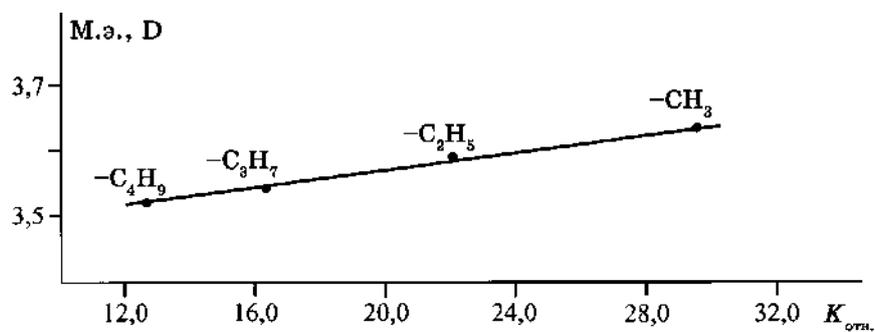


Рис. 9. Корреляция между мезомерными эффектами алкильных заместителей и относительными скоростями реакции гидролиза *n*-алкилбензохлорида $K_{отн}$.

На рисунке 10 приведено соотношение концентраций изомеров ($C_{\text{п}}-C_{\text{о-}}$), из которого видно, что все точки лежат на одной прямой, между концентрациями наблюдается обратно пропорциональная зависимость, а отношение $\Delta C_{\text{п-}}/\Delta C_{\text{о-}} \cong -1$.

На рисунках 11–14 показаны прямо пропорциональные соотно-

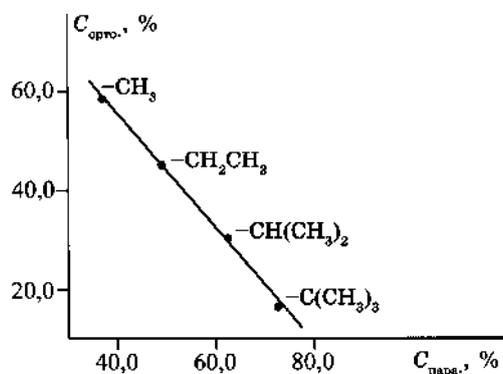


Рис. 10. Зависимость между концентрациями $C_{\text{о-}}$ и $C_{\text{п-}}$ нитроизомеров алкилбензолов.

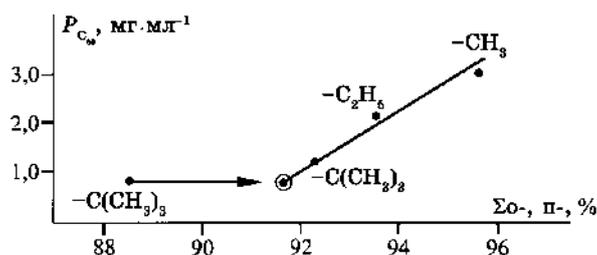


Рис. 11. Корреляция между растворимостью фуллерена C_{60} в алкилбензолах и суммой концентраций $\Sigma\text{o-, п-}$ алкилбензолов.

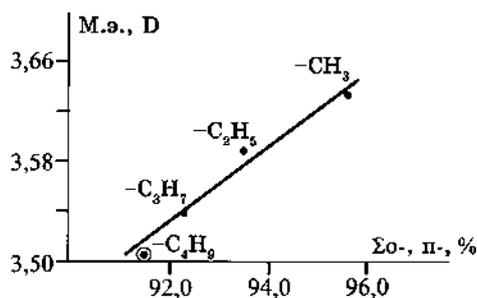


Рис. 12. Корреляция между рассчитанными значениями мезомерных эффектов алкильных заместителей и суммой концентраций $\Sigma\text{o-, п-}$ алкилбензолов.

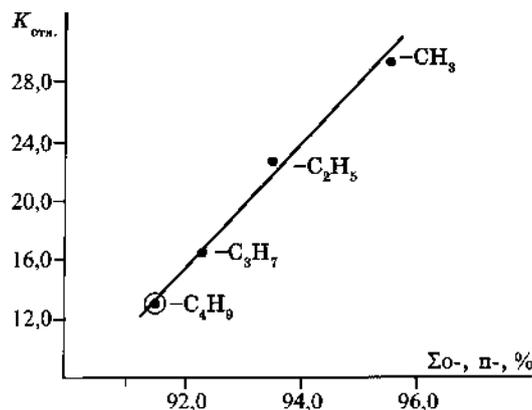


Рис. 13. Корреляция между относительными скоростями реакции гидролиза п-алкилбензгидрилхлорида $K_{отн.}$ и суммой концентраций $\Sigma o-, p-$ алкилбензолов.

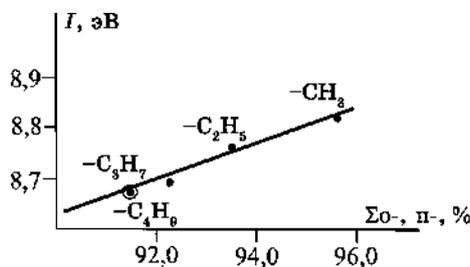


Рис. 14. Корреляция между потенциалами ионизации алкилбензолов и суммой концентраций $\Sigma o-, p-$ алкилбензолов.

шения ($P_{C_{60}} - \Sigma o-, p-$; рис. 11), ($M.э. - \Sigma o-, p-$; рис. 12), ($K_{отн.} - \Sigma o-, p-$; рис. 13) и ($I - \Sigma o-, p-$; рис. 14), на которых видно, что, все точки на каждом рисунке образуют прямые линии.

Прямая пропорциональность отношения ($I - \Sigma o-, p-$) на рис. 14 указывает, что и для реакций ЭАЗ алкилбензолов присутствует эффект PI, так как значения $\Sigma o-, p-$ в растворах алкилбензолов могут играть роль доноров π -электронов, поскольку между М.э. алкильных заместителей и суммой $\Sigma o-, p-$ существует прямо пропорциональная зависимость; см. рис. 12.

На рисунках 11–14 точки, относящиеся к *трет*-бутанбензолу, выпадают из линейных зависимостей. Однако экстраполяция точек для *трет*-бутанбензола на каждую прямую рис. 11–14 дает практически одинаковые значения $\Sigma o-, p-$ для трет-бутанбензола на всех рисунках — 91,4%, 91,5%, 91,7%, 91,4% соответственно. Это означает, что значение $\Sigma o-, p-$ для *трет*-бутанбензола, равное

88,5% [22], является неверным: в действительности оно равняется 91,5%. На рисунках исправленные и рассчитанные значения обозначены значком ⊙.

2.4. Замещенные бензола с атомами хлора в метильном заместителе

«Заместители этих соединений относят к заместителям с невыраженным эффектом ориентации, в продукте их электрофильного замещения получается смесь нитроизомеров» [22] и для них, практически, отсутствуют данные по растворимости фуллерена C_{60} . Однако, как видно из таблицы, они гармонично вписались в общую закономерность по распределению нитроизомеров монозамещенных бензола.

Необходимо отметить, что ряд соединений



не является простым рядом гомологов, т.к. в этом ряду изменяются в заместителе два параметра — количество водородных и хлорных атомов, каждый из которых может влиять на донорные свойства заместителя и на π -электронную систему ароматического цикла. По-видимому, поэтому отличается характер соотношения, представленного на рис. 15, от соотношений для галогенбензолов и алкилбензолов, представленных на рис. 1 и 10. Соотношение ($C_{\text{п-}}-C_{\text{o-}}$) на рис. 15 находится в прямо пропорциональной зависимости, тогда как на рис. 1 и 10 — в обратно пропорциональной зависимости. Отношение $\Delta C_{\text{п-}}/\Delta C_{\text{o-}} = 1$ на рис. 15, в отличие от графиков на рис. 1 и 10, на которых аналогичные отношения равняются $\cong -1$.

Основной вопрос заключается в том, что является реагентом этих

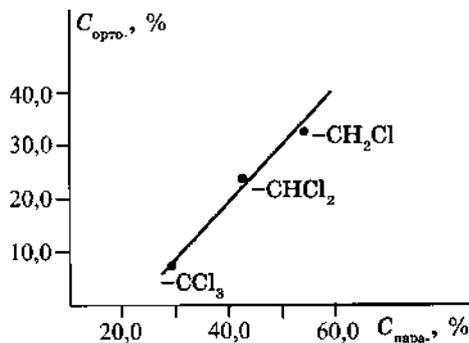


Рис. 15. Зависимость концентрации *пара*-нитроизомеров от концентрации *орто*-нитроизомеров производных бензола с атомами галогенов в метильном заместителе.

соединений в реакции растворения фуллерена C_{60} ?

Возможны два варианта: неподеленная пара p -электронов галогенов в боковой цепи или π -электронная система ароматического ядра.

Основанием для первого предположения служат два обстоятельства. Во-первых, в отличие от галогенбензолов и алкилбензолов, между электроотрицательностями этих соединений (χ_c) и суммой концентраций *орто*- и *пара*-нитроизомеров ($\chi_c - \Sigma o-, p-$) наблюдается обратно пропорциональное соотношение, т.е. в соответствии с электронной теорией химических связей рис. 16. Во-вторых, результаты проведенного нами исследования закономерности растворения C_{60} в алифатических углеводородах, содержащих атом галогена, находящегося в соединении с атомом углерода в sp^3 -гибридизации [16, с. 614–615], согласно которым, растворимость C_{60} растет в ряду

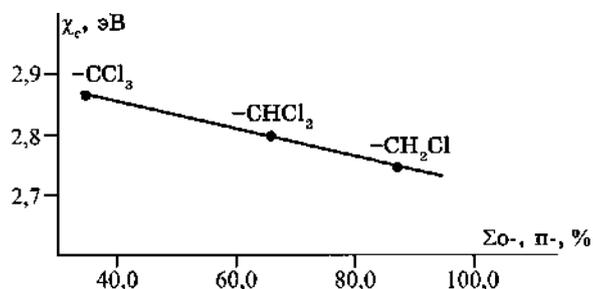


Рис. 16. Корреляция между электроотрицательностью χ_c производных бензола с атомами галогенов в метильном заместителе с суммой концентраций $\Sigma o-, p-$.

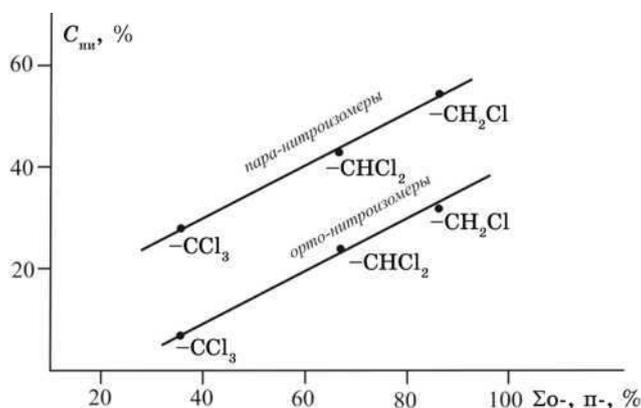


Рис. 17. Корреляция концентраций *о*-нитроизомеров и *п*-нитроизомеров с суммой их концентраций $\Sigma o-, p-$.



обратно пропорционально электроотрицательности атомов галогена, т.е. также в соответствии с классической электронной теорией химических связей.

С другой стороны, эти соединения можно отнести к π -электронодонорам, поскольку концентрации *орто*- и *пара*-нитроизомеров растут прямо пропорционально сумме Σ о-, п-, и параллельно друг к другу (см. рис. 17). Поэтому, чтобы иметь правильное представление о механизме растворения C_{60} необходимо рассматривать ряды бензилгалогенидов, бензальгалогенидов и бензотригалогенидов.

Как видно из приведенного небольшого материала, вопрос о механизме растворения фуллерена C_{60} в замещенных бензолах с атомами хлора в боковых метильных заместителях довольно сложный, выходит за рамки настоящей работы и является темой отдельного исследования.

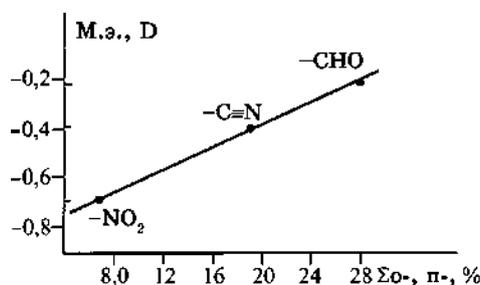


Рис. 18. Прямо пропорциональная зависимость положительных мезомерных эффектов электроакцепторных заместителей с суммой их концентраций *орто*- и *пара*-нитроизомеров.

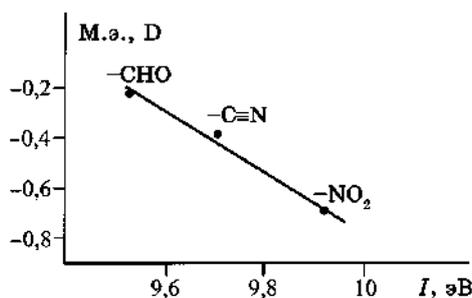


Рис. 19. Обратная пропорциональная корреляция положительных мезомерных эффектов электроакцепторных заместителей с потенциалами ионизации этих соединений.

2.5. Соединения ароматических углеводородов с акцепторными заместителями

Соединения с акцепторными заместителями можно разделить на две группы. В первую входят два родственных соединения метилбензоат и этилбензоат № 13 и № 14 (табл.), во вторую — три соединения № 15–17, которые по изменению концентраций нитроизомеров и по монотонному уменьшению значений — М.э. (снизу вверх по табл.), можно объединить в гомологическую группу.

Метилбензоат и этилбензоат содержат *окси*-метильную и *окси*-этильную группы, соответственно, являющиеся довольно сильными донорами π -электронов. Между ними и углеродными атомами бензольного кольца стоят альдегидные группы $-\text{CO}-$, которые, являясь акцепторными, превращают оба заместителя в акцепторные. Тем не менее, также как у толуола и этилбензола, относящихся к донорным группам (соединения 5 и 6, табл.), наблюдается рост *орто*-нитроизомеров от этильной к метильной группе и, в таком же порядке, уменьшение *пара*-нитроизомеров. Таким образом, даже в этих соединениях, вопреки электроноакцепторному характеру заместителей, превалирует действие положительного мезомерного эффекта *окси*-алкильных групп, приводящее к уменьшению отрицательного заряд на заместителе, что вызывает уменьшение концентрации *мета*-нитроизомеров.

Что касается второй группы, то от нитробензола до бензальдегида (табл.) соединения № 18–№ 16 соответственно начинают уменьшаться значения отрицательных мезомерных эффектов, или, что является адекватным, росту положительных мезомерных эффектов. Это вызывает рост концентраций, в первую очередь, *орто*- и затем *пара*-нитроизомеров, как у монозамещенных бензола с атомом галогена в метильной группе. Начинается уменьшение *мета*-нитроизомеров. Установлено, что рост положительных мезомерных эффектов прямо пропорционален сумме концентраций *орто*- и *па*-

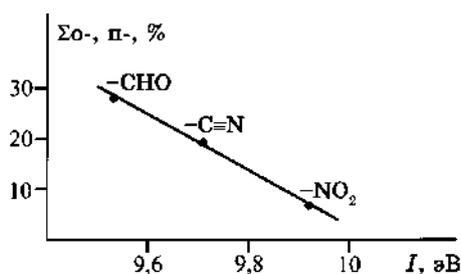


Рис. 20. Обратная пропорциональная корреляция суммы концентраций *орто*- и *пара*-нитроизомеров производных бензола, имеющих акцепторные заместители, с потенциалами ионизации этих заместителей.

ра-нитроизомеров (см. рис. 20), аналогично такому же соотношению для монозамещенных бензола с электронодонорными заместителями (рис. 4 и рис. 14). Рост потенциалов ионизации соединений обратно пропорционален положительным мезомерным эффектам и сумме $\sum o$ -, p . Таким образом для монозамещенных производных бензола с электроноакцепторными заместителями отсутствует эффект «потенциала PI». Растворимость C_{60} в этих соединениях, по видимому, происходит за счет НЭП *p*-электронов атомов азота и кислорода.

3. ВЫВОДЫ

1. Открыт «эффект упорядочения *мета*-нитроизомеров» — продукта реакции электрофильного ароматического мононитрования монозамещенных бензола, позволивший установить порядок изменения состава нитроизомеров в продукте реакций электрофильного замещения монозамещенных бензола.
2. Основным организующим параметром монозамещенных бензола является мезомерный эффект заместителей. Начиная с нитробензола отрицательный мезомерный эффект начинает уменьшаться и, переходя через ноль, начинает увеличиваться положительный мезомерный эффект.
3. Одновременно с положительным мезомерным эффектом возникает действие энергетического поля положительного заряда заместителя, уменьшающего подвижность π -электронной системы ароматического ядра, повышающего величины потенциалов ионизации и влияющее на соотношение нитроизомеров в продукте реакции ЭАЗ.
4. Используя метод сопоставления, обнаружена корреляция между физико-химическими параметрами реакции растворения C_{60} и реакции электрофильного ароматического замещения. Наиболее существенным, по нашему мнению, является то, что отношения — $\Delta C_{\pi-} / \Delta C_{o-}$ в корреляциях ($C_{\pi-} - C_{o-}$) равны ± 1 для гомологических рядов монозамещенных бензола: галогенбензолов, алкилбензолов и бензолов с галогеном в боковом метильном заместителе. Для монозамещенных бензолов с акцепторными заместителями это отношение меньше единицы, и оно разное для каждого гомологического ряда.
5. Существует предположение, что на первой стадии реакций электрофильного ароматического замещения реагирующим фактором является делокализованная π -электронная система бензольного цикла, которая подтверждается прямо пропорциональной зависимостью соотношения $P_{C_{60}} - \sum o$ -, p - для монозамещенных бензола с электронодонорными заместителями. Это, в свою очередь, указывает на существование связи между реакциями электрофильного

мононитрования монозамещенных бензола и растворения молекул C_{60} в этих соединениях, предполагая ее межмолекулярный донорно-акцепторный характер и, в то же время, является подтверждением донорно-акцепторного механизма растворения фуллерена C_{60} .

6. Установлено, что реагирующим фактором в метилзамещенных бензолах с атомами галогенов в метильном заместителе является неподеленная электронная пара p -электронов галогена.

7. Отсутствие корреляции между растворимостью молекул C_{60} ($P_{C_{60}}$) и суммой *орто*- и *пара*-нитроизомеров (Σo -, p -) в монозамещенных бензолах с акцепторными заместителями (соединения 15, 16 и 17; табл. 1) можно объяснить тем, что акцепторные заместители пассивируют π -электронную систему ароматических ядер. Наблюдаемая небольшая растворимость молекул C_{60} может происходить за счет неподеленных p -электронных пар атомов кислорода и азота.

8. Существование прямой пропорциональной зависимости между суммой *орто*- и *пара*-нитроизомеров и потенциалами ионизации (Σo -, p -) свидетельствует о присутствии «эффекта потенциала ионизации» в реакциях электрофильного ароматического мононитрования галогенбензолов и алкилбензолов.

9. Между положительными мезомерными эффектами заместителей (+М.э.) и суммой *орто*- и *пара*-нитроизомеров (Σo -, p -) наблюдается прямо пропорциональная зависимость для гомологических рядов монозамещенных бензола; см. рис. 4, 14 и 20 (на рис. 20 уменьшение –М.э. адекватно росту +М.э.). Это, совместно с эффектом упорядочения *мета*-нитроизомеров, означает, что доминирующим фактором в реакциях электрофильного ароматического замещения является положительный мезомерный эффект заместителей.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе для сопоставления мы использовали только литературные экспериментальные параметры. Сопоставительное исследование растворимости фуллерена C_{60} с квантово-химическими параметрами, с данными по УФ-вид- и ЯМР-спектроскопии выходит за рамки настоящего исследования и являются темой отдельного исследования. Однако необходимо отметить, что присутствие «эффекта потенциала ионизации» в производных бензола с электронодонорными заместителями делает невозможным применение расчетных значений распределения плотности зарядов, полученных методом МО, поскольку при расчетах, в качестве энергии молекулярных орбиталей, используются значения потенциалов ионизации молекул, а сами потенциалы ионизации используются в качестве меры донорной активности монозамещенных бензола с электронодонорными заместителями, что в данной ситуации является

недопустимым.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Ruoff, D. S. Tse, P. Malhotra, and D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, **97**: 3379 (1993).
2. В. Н. Безмельницын, А. В. Елецкий, М. В. Окунь, *УФН*, **168**, № 11: 1195 (1998).
3. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, *УФН*, **165**, № 9: 977 (1995).
4. A. L. Smith, L. Y. Wilson, and G. R. Famin, *Quantitative Structure–Property Relationship Study of C₆₀ Solubility, Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Los Angeles, CA: 1996).
5. Y. Marcus, *J. Phys Chem. B*, **101**, No. 22: 8617 (1997).
6. R. W. Taft, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **1**: 485 (1981).
7. Р. Г. Макитра, П. Е. Пристанский, Р. И. Флюнт, *ЖОХ*, **73**: 1299 (2003).
8. I. Z. Kiss, I. Mandi, and M. T. Beck, *J. Phys. Chem. A*, **104**, No. 20: 8081 (2000).
9. M. N. Abraham, C. E. Green, and W. E. Acree, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, No. 2: 281 (2000).
10. N. Sivaraman, T. G. Srinivasan, P. R. V. Rao, and R. Natarajan, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **41**: 1067 (2001).
11. C. M. Hansen and A. L. Smith, *Carbon*, **42**: 1591 (2004).
12. A. A. Toropov, D. Leszczynska, and J. Leszczynski, *Chemical Physics Letters*, **441**: 119 (2007).
13. Н. С. Аникина, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, О. Я. Кривущенко, *Сб. тезисов конференции ICHMS-2005* (Севастополь, Крым: 2005), с. 853.
14. С. Ю. Загинайченко, Н. С. Аникина, А. Д. Золотаренко, О. Я. Кривущенко, Д. В. Щур, *Сб. тезисов конференции ICHMS-2007* (Судак, Крым: 2007), с. 672.
15. Н. С. Аникина, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, А. Д. Золотаренко, Н. А. Швачко, О. Я. Кривущенко, *Сб. тезисов конференции ICHMS-2007* (Судак, Крым: 2007), с. 678, 682.
16. Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, Н. С. Аникина, З. А. Матысина, О. Я. Кривущенко, В. В. Скороход, *Сб. тезисов конференции ICHMS-2009* (Ялта, Крым: 2009), с. 606, 610, 614.
17. Н. С. Аникина, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, Т. Н. Головченко, З. А. Матысина, О. Я. Кривущенко, Л. О. Тесленко, *Сб. тезисов конференции ICHMS-2009* (Ялта, Крым: 2009), с. 798.
18. Г. Беккер, *Введение в электронную теорию органических реакций* (Москва: Мир: 1965).
19. Ф. Кери, Р. Сандберг, *Углубленный курс органической химии* (Москва: Химия: 1981), кн. 1.
20. Б. А. Суворов, *ЖОХ*, **78**, вып. 11: (2008).
21. А. С. Днепровский, Т. И. Темникова, *Теоретические основы органической химии* (Ленинград: Химия: 1991).
22. О. Я. Нейланд, *Органическая химия* (Москва: Высшая школа: 1990).