

Член-корреспондент АН СССР Б. В. НЕКРАСОВ

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОСТАТИКА.
АЛЛЕНОВЫЕ И АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

В отличие от этиленового атома углерода ($E_C = 1,45$), алленовый ($=C=$) и ацетиленовый ($-C\equiv$) имеют $E_C = 1,68$ (1). Хотя для содержащих такие атомы углеводородов необходимых данных по теплотам образования в газообразном состоянии сравнительно мало (2), расчет относящихся к этим классам молекул все же может быть проведен.

Для связи алленового атома углерода с этиленовым ($=C=C$) имеем $d_{CC} = 1,31$ Å, что при $\tau = 3,1$ дает $K_{CC}^0 = 82$. Используя выявленные на этиленовых углеводородах (3) параметры и пути расчета, находим для рассматриваемой связи $K_{CC}^k = 75,8$. Поле алленового углерода можно в первом приближении считать не распределяющимся ($\alpha = 0$). Сопоставление полученных расчетом атомных теплот образования (Σ) с их экспериментальными значениями (ΔH_a) приводится ниже:

	$CH_2=C=CH_2$	$CH_3-C=CHCH_3$	$CH_2=C=CHC_2H_5$	$CH_3CH=C=CHCH_3$	$CH_2=C=C(CH_3)_2$
Σ	675,9	957,4	1237,0	1238,8	1240,3
ΔH_a	675,2	957,4	1237,7	1239,5	1240,3
Δ	+0,7	0,0	-0,7	-0,7	0,0

Как и ранее (3), критерием приложимости использованного расчетного метода может служить выявляющееся на трех последних соединениях приближенно правильное отображение энергетических изменений, обусловленных структурной изомерией.

Интересной особенностью всех углеводородов данного типа является наличие на алленовом атоме углерода очень небольшого положительного заряда, как то видно, в частности, из равновесных параметров 1,2-бутадина: $E_{C,C_1} = 1,697$, $E_{C,C_2} = E_{C,C_3} = 1,68$, $E_{C,C_4} = 1,688$, $E_{C,C_5} = 1,327$, $E_{C,C_6} = 1,038$, $E_{C,H} = 1,310$, $E_{C,H} = 1,303$, $E_{C,H} = 1,254$; $p_{HC_1} = 0,134$, $p_{HC_2} = 0,131$, $p_{HC_3} = 0,113$, $p_{C_1C_2} = 0,010$, $p_{C_2C_3} = 0,005$, $p_{C_3C_4} = 0,122$; $\delta_{H_1} = +0,134$, $\delta_{H_2} = +0,131$, $\delta_{H_3} = +0,113$, $\delta_{C_1} = -0,278$, $\delta_{C_2} = +0,015$, $\delta_{C_3} = -0,258$, $\delta_{C_4} = -0,217$; $\mathcal{E}_{C,H} = 101,10 + 3,69 = 104,79$, $\mathcal{E}_{C,H} = 100,85 + 3,35 = 104,20$, $\mathcal{E}_{C,H} = 88,90 + 2,38 = 101,28$, $\mathcal{E}_{C,C_2} = 128,00 + 0,34 = 128,34$, $\mathcal{E}_{C,C_3} = 127,66 + 0,32 = 127,98$, $\mathcal{E}_{C,C_4} = 87,45 - 3,97 = 83,48$. В общем, алленовые углеводороды принципиально не отличаются от других алкенов (3).

Переход к алкинам требует прежде всего установления характера распределения силовых полей углеродных атомов в самом ацетилене ($d_{CH} = 1,06$ Å, $d_{CC} = 1,21$ Å, $\Delta H_a = 391,8$ ккал/мол). Ориентиром при этом может служить следующий ход изменения усредненных параметров связи C—H:

	В алканах	В алкенах	В алкинах
Частота валентных колебаний, cm^{-1}	2900	3050	3200
Силовая константа связи	4,8	5,1	5,9
Энергия связи, ккал/мол	101	104,5	

Сопоставление данных указывает на гораздо большее различие между алкинами и алкенами, чем между последними и алканами.

Прямое распределение с $\alpha = 1/2$ (как в алкенах) дает для ацетиленового $\mathcal{E}_{\text{CH}} = 106,7$ ккал/мол, что явно мало. При $\alpha = 1/3$ получаем $\mathcal{E}_{\text{CH}} = 112,0$ ккал/мол, т. е. значение, которое хорошо вписывается в приведенную табличку и, следовательно, может быть принято. Тогда имеем $\delta_{\text{H}} = +0,199$, $\delta_{\text{C}} = -0,199$, $\mathcal{E}_{\text{CC}} = 167,8$ ккал/мол и $K_{\text{C}=\text{C}}^{\text{K}} = 93,6$.

При прямом с $\alpha = 1/3$ распределении для ацетиленовых углеродов и, как обычно, обратном с $\alpha = 2/3$ для алифатических расчет линейной молекулы $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$ приводит к следующим результатам: $p_{\text{HC}_1} = 0,198$, $p_{\text{C}_1\text{C}_2} = 0,003$, $p_{\text{C}_2\text{C}_3} = 0,204$, $p_{\text{HC}_3} = 0,125$, что дает $\delta_{\text{C}_1} = -0,195$, $\delta_{\text{C}_2} = -0,207$ и получаемое аналогично случаю изобутилена (3) расчетное значение дипольного момента $\mu_{\text{T}} = 0,61$. Меньший эффективный заряд на C_1 по сравнению с C_2 противоречит правилу Марковникова, а вычисленный дипольный момент существенно отличается от экспериментального $\mu = 0,75$ (4). Оба несоответствия отпадают, если допустить несколько различную подвижность ацетиленовых углеродов в группировках $\equiv\text{C}-\text{H}$ ($\alpha = 1/3$) и $\equiv\text{C}-\text{C}$ ($\alpha = 1/4$). Тогда для метилацетилена получаем равновесные параметры $E_{\text{C}_1\text{C}_2} = 1,826$, $E_{\text{C}_2\text{C}_3} = 1,796$, $E_{\text{C}_1\text{C}_3} = 1,534$, $E_{\text{C}_1\text{C}_2} = 0,973$, $E_{\text{C}_1\text{H}} = 1,502$, $E_{\text{C}_2\text{H}} = 1,294$; $p_{\text{HC}_1} = 0,201$, $p_{\text{HC}_3} = 0,128$, $p_{\text{C}_2\text{C}_3} = 0,224$, $p_{\text{C}_2\text{C}_1} = 0,025$; $\delta_{\text{H}_1} = +0,201$, $\delta_{\text{H}_2} = +0,128$, $\delta_{\text{C}_1} = -0,226$, $\delta_{\text{C}_2} = -0,199$, $\delta_{\text{C}_3} = -0,160$; $\mathcal{E}_{\text{C}_1\text{H}} = 108,22 + 4,59 = 112,81$, $\mathcal{E}_{\text{C}_2\text{H}} = 100,45 + 1,99 = 102,44$, $\mathcal{E}_{\text{C}_1\text{C}_2} = 169,51 - 4,01 = 165,50$, $\mathcal{E}_{\text{C}_2\text{C}_3} = 93,95 - 2,32 = 91,63$ и $\mu_{\text{T}} = 0,78$.

Как и ранее (3), ковалентный коэффициент связи $\equiv\text{C}-\text{C}$ ($d_{\text{CC}} = 1,46 \text{ \AA}$) зависит от природы алифатического атома углерода, изменяясь по ряду $K^{\text{K}} = 76,9$ ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), $K^{\text{K}} = 75,0$ ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$), $K^{\text{K}} = 73,6$

($\equiv\text{C}-\text{CH}$). Последняя величина имеет ориентировочный характер, так

как выявлена лишь на одном соединении ($\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$). Сопоставление расчетных и экспериментальных значений атомных теплот образования дается ниже:

	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{CC}_2\text{H}_4-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$	$\text{HC}\equiv\text{CC}_2\text{H}_4-\text{H}$
Σ	677,3	956,9	960,8	1236,7	1240,5	1517,0
ΔH_{a}	676,8	956,7	961,2	1236,8	1240,5	1516,8
Δ	+0,5	+0,2	-0,4	-0,1	0,0	+0,2

Столь же хорошо согласуются результаты и для нормальных гомологов 1-гексина.

Поступило
6 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Некрасов, ДАН, 185, 1062 (1969). ² Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (справочник), 1960. ³ Б. В. Некрасов, ДАН, 194, № 2 (1970). ⁴ S. N. Ghosh, R. Trambarulo, W. Gordy, Phys. Rev., 87, 172 (1952).