

УДК 541+538.521

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. В. НЕКРАСОВ
**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОСТАТИКА.
ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

Как видно из предыдущих сообщений этой серии ⁽¹⁾, молекулярная электростатика (м.э.) представляет собой полуэмпирический метод приближенного расчета индукционных взаимодействий в молекулах. При благоприятных условиях (наличии достаточного числа надежных исходных данных) он позволяет давать индивидуальную количественную характеристику каждого атома и каждой валентной связи. В наиболее прямой и последовательной форме — отталкиваясь от алмаза и метана — такой расчет был осуществлен для предельных углеводородов ⁽²⁾.

У непредельных углеводородов, подобных алмазу и метану, простейших аналогов со связями только одного типа не существует. Поэтому приходится принимать некоторые исходные допущения, в данном случае, — что фактор рассеивания ($\tau = 3,1$) и ковалентный коэффициент связи C—H ($K^h = 88,3$) здесь такие же, как у предельных углеводородов. Исходя из общей формы уравнения для энергии связи ⁽³⁾,

$$\mathcal{E}_{AB} = K^k (E_{AB} E_{BA})^{1/2} - K^a \delta_A \delta_B \text{ ккал/моль},$$

где $K^a = 332/\tau_{AB} d_{AB}$, это дает следующие уравнения для энергий связей этиленовых углеродов с водородом ($d_{CH} = 1,09 \text{ \AA}$) и друг с другом ($d_{CC} = 1,34 \text{ \AA}$):

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{CH} &= 88,3 (E_{CH})^{1/2} - 98 \delta_H \delta_C, \\ \mathcal{E}_{CC} &= K^k (E_{C_{xy}} E_{C_{yx}})^{1/2} - 79 \delta_{C_{xy}} \delta_{C_{yx}}. \end{aligned}$$

Контрольным параметром при расчетах, как и ранее ⁽²⁾, являются атомные теплоты образования соответствующих газообразных углеводородов (ΔH_a ккал/моль), находящиеся путем суммирования их стандартных теплот образования из графита и водорода ⁽⁴⁾ с теплотами атомизации входящих в молекулы атомов углерода (170,9 ккал/моль) и водорода (52,1 ккал/моль).

Для этилена $\Delta H_a = 537,7$ ккал/моль и $E_C = 1,45$ ⁽⁵⁾. Без распределения силовых полей углеродных атомов мы имели бы $E_{CH} = E_{CC} = 1,45$, $r_{HC} = 0,184$, $\delta_H = +0,184$ и $\delta_C = -0,368$, что дает $\mathcal{E}_{CH} = 106,35 + 6,63 = 112,98$ и $\mathcal{E}_{CC} = 537,7 - 112,98 \cdot 4 = 85,8$ ккал/моль. Очевидно, что последняя величина для энергии двойной связи C=C слишком мала. Следовательно, должно осуществляться прямое распределение силовых полей углеродных атомов.

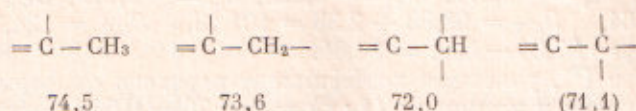
Ниже сопоставлены результаты расчетов молекулы $H_2C=CH_2$ по прямому распределению с различными значениями показателей подвижности:

α	E_{CC}	E_{CH}	r_{HC}	δ_H	δ_C	$\mathcal{E}_{CH}$	$\mathcal{E}_{CC}$
$1/3$	1,595	1,365	0,154	+0,154	-0,308	107,85	106,3
$1/2$	1,704	1,305	0,132	+0,132	-0,264	104,35	120,3
$2/3$	1,850	1,228	0,102	+0,102	-0,204	99,93	138,0

Так как величины δ_H и $\mathcal{E}_{CH}$ в последнем случае даже меньше, чем у предельных углеводородов (для цепи из CH_2 -групп $\delta_H = +0,109$, $\mathcal{E}_{CH} = 101$ ккал/моль), значение $\alpha = 2/3$ отпадает. Из двух остальных пред-

почтительнее дающее большую величину энергии связи C=C значение $\alpha = 1/2$, которому отвечает $K^u = 73,8$.

В гомологах этилена характерное для предельных углеводородов ($d_{CH} = 1,10 \text{ \AA}$, $d_{CC} = 1,54 \text{ \AA}$, $K^u = 71,6$) обратное распределение с $\alpha = 2/3$ сохраняется, но для связи их концевых атомов углерода с этиленовым ($d_{CC} = 1,50 \text{ \AA}$) значение K^u несколько изменяется по ряду:



Последняя цифра взята в скобки, так как выявлена лишь на одном соединении.

Ниже приводится сопоставление расчетных значений Σ и экспериментальных ΔH_a для различных гомологов этилена (ккал/моль);

	Σ	ΔH_a	Δ
$CH_2 = CHCH_3$	820,4	820,4	0,0
$CH_2 = CHC_2H_5$	1100,3	1100,4	-0,1
$CH_3CH = CHCH_3$	1102,6	1103,1	-0,5
$CH_2 = C(CH_3)_2$	1103,9	1104,4	-0,5
$CH_2 = CHC_3H_7-n$	1380,4	1380,5	-0,1
$CH_2 = CHCH(CH_3)_2$	1381,6	1382,4	-0,8
$CH_3CH = CHC_2H_5$	1382,5	1383,1	-0,6
$CH_2 = C(CH_3)C_2H_5$	1383,9	1384,2	-0,3
$CH_3CH = C(CH_3)_2$	1385,9	1385,7	+0,2
$CH_2 = CHC_4H_9-n$	1660,5	1660,6	-0,1
$CH_2 = CHCH(CH_3)C_2H_5$	1661,5	1661,6	-0,1
$CH_2 = CHCH_2CH(CH_3)_2$	1662,0	1662,3	-0,3
$C_2H_5CH = CHC_2H_5$	1662,6	1663,2	-0,6
$CH_3CH = CHC_3H_7-n$	1662,8	1663,2	-0,4
$CH_2 = C(C_2H_5)_2$	1664,2	1663,5	+0,7
$CH_2 = C(CH_3)C_3H_7-n$	1664,5	1664,2	+0,3
$CH_2 = CHC(CH_3)_3$	(1664,9)	1664,9	(0,0)
$CH_2 = C(CH_3)CH(CH_3)_2$	1665,0	1665,4	-0,4
$CH_3CH = CHCH(CH_3)_2$	1665,3	1664,9	+0,4
$(CH_3)_2C = CHC_2H_5$	1665,4	1665,5	-0,1
$CH_3CH = C(CH_3)C_2H_5$	1665,7	1664,9	+0,8
$(CH_3)_2C = C(CH_3)_2$	1668,7	1666,5	+2,2
Циклогексен	1547,7	1548,1	-0,4
Циклопентен	1268,2	1263,4	+4,8
$CH_2 = CHCH_2CH = CH_2$	1245,9	1245,9	0,0

Как видно из данных для изомерных бутенов, пентенов и гексенов, значения Σ , в общем, хорошо воспроизводят изменения ΔH_a , вызванные структурной изомерией. Тем самым убедительно подтверждается приближенная правильность использованного расчетного метода.

Существенные расхождения Σ и ΔH_a наблюдаются лишь у двух соединений — циклопентена (4,8) и 2,2-диметил-2-бутена (2,2 ккал/моль). Оба они аналогичны отклонениям, имевшим место у предельных углеводородов (2), и обусловлены стерическими причинами — натяжением при образовании цикла в первом случае (ср. циклопентан) или накоплением метильных групп при соседних атомах углерода — во втором (ср. гексаметилэтан).

Результат для 1,4-пентадиена показывает, что наличие в молекуле несопряженных двойных связей осложнений расчета не вызывает. Напротив, сопряженные системы требуют, по-видимому, особого подхода. Из-за малого числа исходных данных по теплотам образования в газообразном состоянии (только для дивинила и двух его производных) выявить особенности расчета таких систем не удалось.

Таким образом, молекулы этиленовых углеводородов (не содержащие сопряженных двойных связей) поддаются детальному количественному расчету. Например, для $\text{CH}_2 = \overset{1}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ получаем: $E_{\text{C}_1\text{C}_2} = 1,698$, $E_{\text{C}_1\text{C}_3} = 1,683$, $E_{\text{C}_2\text{C}_3} = 1,318$, $E_{\text{C}_1\text{C}_4} = 1,042$, $E_{\text{C}_1\text{H}} = 1,309$, $E_{\text{C}_2\text{H}} = 1,252$; $p_{\text{HC}_1} = 0,134$, $p_{\text{HC}_2} = 0,112$, $p_{\text{C}_2\text{C}_1} = 0,009$, $p_{\text{C}_3\text{C}_2} = 0,117$; $\delta_{\text{H}_1} = +0,134$, $\delta_{\text{H}_2} = +0,112$, $\delta_{\text{C}_1} = -0,277$, $\delta_{\text{C}_2} = -0,225$, $\delta_{\text{C}_3} = -0,219$; $\vartheta_{\text{C}_1\text{H}} = 101,03 + 3,61 = 104,64$, $\vartheta_{\text{C}_2\text{H}} = 98,80 + 2,38 = 101,18$, $\vartheta_{\text{C}_1\text{C}_2} = 124,76 - 4,92 = 119,84$, $\vartheta_{\text{C}_1\text{C}_3} = 87,34 - 3,50 = 83,84$.

Как и ранее (²), учитывая коэффициент перехода от формальных эффективных зарядов к истинным ($1:\tau^{1/2} = 1:1,76 = 0,57$), можно по схеме $\mu_{\text{AB}} = 0,57 p_{\text{AB}} d_{\text{AB}}$ 4,80 рассчитать дипольные моменты отдельных связей, а затем их векторным сложением и общий дипольный момент молекулы изобутилена. Для последней имеются следующие структурные данные: $d_{\text{HC}_1} = 1,084 \text{ \AA}$, $\angle \text{HCH} = 115,5^\circ$ (⁶), $d_{\text{C}_1\text{C}_2} = 1,331 \text{ \AA}$, $d_{\text{C}_2\text{C}_3} = 1,505 \text{ \AA}$, $d_{\text{CH}_3} = 1,113 \text{ \AA}$, $\angle \text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4 \sim 112^\circ$ (⁷). На их основе получаем $\mu_{\text{T}} = 0,52\text{D}$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $\mu = 0,50\text{D}$ (⁸), тем самым дополнительно подтверждая приближенную правильность использованного расчетного метода.

В качестве более сложного примера ниже приводятся равновесные параметры молекулы 3-метил-1-пентена, которая содержит разнообразные атомные сочетания: $\text{CH}_2 = \overset{1}{\text{CH}}\overset{2}{\text{CH}}(\text{CH}_3)\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{4}{\text{CH}_2}\overset{5}{\text{CH}_3}$. Помимо формальных (δ), в перечень параметров включены и истинные эффективные заряды ($\delta' = 0,57\delta$).

$E_{\text{C}_1\text{C}_2} = 1,699$, $E_{\text{C}_2\text{C}_3} = 1,688$, $E_{\text{C}_1\text{C}_4} = 1,335$, $E_{\text{C}_3\text{C}_4} = 1,064$, $E_{\text{C}_3\text{C}_5} = 1,228$, $E_{\text{C}_4\text{C}_5} = 1,077$, $E_{\text{C}_1\text{C}_5} = 1,209$, $E_{\text{C}_2\text{C}_5} = 1,102$, $E_{\text{C}_1\text{C}_6} = 1,173$, $E_{\text{C}_4\text{C}_6} = 1,101$, $E_{\text{C}_1\text{H}} = 1,308$, $E_{\text{C}_2\text{H}} = 1,295$, $E_{\text{C}_3\text{H}} = 1,290$, $E_{\text{C}_4\text{H}} = 1,235$, $E_{\text{C}_5\text{H}} = 1,251$, $E_{\text{C}_6\text{H}} = 1,224$; $p_{\text{HC}_1} = 0,134$, $p_{\text{HC}_2} = 0,129$, $p_{\text{HC}_3} = 0,127$, $p_{\text{HC}_4} = 0,105$, $p_{\text{HC}_5} = 0,111$, $p_{\text{HC}_6} = 0,101$, $p_{\text{C}_2\text{C}_1} = 0,006$, $p_{\text{C}_3\text{C}_2} = 0,113$, $p_{\text{C}_4\text{C}_3} = 0,066$, $p_{\text{C}_5\text{C}_4} = 0,046$, $p_{\text{C}_6\text{C}_5} = 0,032$; $\delta_{\text{H}_1} = +0,134$, $\delta'_{\text{H}_1} = +0,076$, $\delta_{\text{H}_2} = +0,129$, $\delta'_{\text{H}_2} = +0,074$, $\delta_{\text{H}_3} = +0,127$, $\delta'_{\text{H}_3} = +0,072$, $\delta_{\text{H}_4} = +0,105$, $\delta'_{\text{H}_4} = +0,060$, $\delta_{\text{H}_5} = +0,111$, $\delta'_{\text{H}_5} = +0,063$, $\delta_{\text{H}_6} = +0,101$, $\delta'_{\text{H}_6} = +0,058$, $\delta_{\text{C}_1} = -0,274$, $\delta'_{\text{C}_1} = -0,156$, $\delta_{\text{C}_2} = -0,235$, $\delta'_{\text{C}_2} = -0,134$, $\delta_{\text{C}_3} = -0,126$, $\delta'_{\text{C}_3} = -0,072$, $\delta_{\text{C}_4} = -0,249$, $\delta'_{\text{C}_4} = -0,142$, $\delta_{\text{C}_5} = -0,208$, $\delta'_{\text{C}_5} = -0,119$, $\delta_{\text{C}_6} = -0,271$, $\delta'_{\text{C}_6} = -0,154$; $\vartheta_{\text{C}_1\text{H}} = 100,99 + 3,60 = 104,59$; $\vartheta_{\text{C}_2\text{H}} = 100,48 + 2,97 = 103,45$, $\vartheta_{\text{C}_3\text{H}} = 100,29 + 1,55 = 101,84$, $\vartheta_{\text{C}_4\text{H}} = 98,13 + 2,54 = 100,67$, $\vartheta_{\text{C}_5\text{H}} = 98,76 + 2,24 = 101,00$, $\vartheta_{\text{C}_6\text{H}} = 97,69 + 2,66 = 100,35$, $\vartheta_{\text{C}_1\text{C}_2} = 124,98 - 5,08 = 119,90$, $\vartheta_{\text{C}_2\text{C}_3} = 85,81 - 2,10 = 83,71$, $\vartheta_{\text{C}_3\text{C}_4} = 82,34 - 2,20 = 80,14$, $\vartheta_{\text{C}_4\text{C}_5} = 82,64 - 1,84 = 80,80$, $\vartheta_{\text{C}_5\text{C}_6} = 81,37 - 3,95 = 77,42$.

Из приведенных данных видно, в частности, большая электроотрицательность C^1 по сравнению с C^2 , что может рассматриваться, как обоснование известного правила Марковникова.

Поступило
18 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Некрасов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2191; 1969, 2643; 1970, № 2, 266; ДАН, 185, 1062 (1969); 187, 338 (1969); 189, 783 (1969); 192, № 3 (1970); 193, № 5 (1970). ² Б. В. Некрасов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2191. ³ Б. В. Некрасов, ДАН, 192, № 3 (1970). ⁴ Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, справочник, 1960. ⁵ Б. В. Некрасов, ДАН, 185, 1062 (1969). ⁶ L. S. Bartell, R. A. Bonham, J. Chem. Phys., 31, 400 (1959). ⁷ L. S. Bartell, R. A. Bonham, J. Chem. Phys., 32, 824 (1960). ⁸ V. W. Laurie, J. Chem. Phys., 34, 1516 (1961).