

Член-корреспондент АН СССР Б. В. НЕКРАСОВ

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОСТАТИКА
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

Молекула родоначальника ароматических углеводородов — бензола — представляет собой образованное радикалами СН плоское шестичленное кольцо (точнее — равносторонний шестиугольник) с ядерными расстояниями $d_{CC} = 1,40$ и $d_{CH} = 1,08$ Å. По-видимому, наиболее правильна интерпретация строения этой молекулы как скелета из трехвалентных атомов углерода и создаваемого шестью электронами суммарного поля электронной плотности, распределяемого между шестью атомами (точнее — остовами) углерода пропорционально их направленным в кольцо силовым полям. При такой модели $E_{C_{вр}} = 4,74 : 3 = 1,58$ (¹), что дает для ароматической углерод — углеродной связи расчетное значение $d_{CC} = 1,406$ Å (²).

На метильных производных этилена (³) и ацетилене (⁴) было показано, что при правильном выборе характера распределения их расчетные дипольные моменты хорошо согласуются с экспериментальными. Естественно допустить, что то же должно иметь место у толуола, дипольный момент которого равен $0,375 \pm 0,01$ D (⁵). Такое допущение позволяет установить (³), что для атомов углерода в бензольном кольце действительно прямое распределение с $\alpha = 2/3$, которому соответствует $K_{CC}^* = 70,0$. Для бензола это дает $E_{CC} = 1,751$, $E_{CH} = 1,205$, $\delta_H = +0,093$, $\delta_C = -0,093$, $\mathcal{E}_{CH} = 96,94 + +0,86 = 97,80$ и $\mathcal{E}_{CC} = 122,63 - 0,67 = 121,96$ ккал/моль.

Расчет молекулы толуола — $HC(CH_2)_2(CH)_2C^5-CH_3$ — на той же основе (при обычном для алифатического атома углерода $E_C = 1,19$ и обратном распределении с $\alpha = 2/3$) приводит к следующим равновесным параметрам: $E_{C_1C_2} = 1,751$, $E_{C_2C_1} = 1,750$, $E_{C_1C_3} = 1,754$, $E_{C_3C_2} = 1,757$, $E_{C_2C_4} = 1,743$, $E_{C_4C_3} = 1,733$, $E_{C_3C_5} = 1,250$, $E_{C_5C_4} = 1,068$; $E_{C_1H} = 1,206$, $E_{C_2H} = 1,205$, $E_{C_3H} = 1,208$, $E_{C_4H} = 1,239$; $p_{HC_1} = 0,093$, $p_{HC_2} = 0,093$, $p_{HC_3} = 0,094$, $p_{HC_4} = 0,107$, $p_{C_1C_2} = 0,000$, $p_{C_2C_3} = 0,001$, $p_{C_3C_4} = 0,003$, $p_{C_4C_5} = 0,079$. На основе этих данных, по схемам вида $\mu_{AB} = 0,57 p_{AB} d_{AB}$ 4,80 можно найти дипольные моменты отдельных связей, а их векторным сложением — общий дипольный момент молекулы (³). Для толуола ($d_{C_3C_5} = 1,50$ Å) он вычисляется равным 0,38 D в точном согласии с экспериментальным значением.

Часть облака шести общих электронов бензольного кольца, приходящаяся на тот или иной его углеродный атом (точнее, атомный остов), определяется выражением $6E_i / \Sigma E_i$, где для толуола $E_1 = E_{C_1C_2} + E_{C_2C_1} = 3,502$, $E_2 = E_{C_2C_1} + E_{C_3C_2} = 3,504$; $E_3 = E_{C_3C_2} + E_{C_4C_3} = 3,500$, $E_4 = E_{C_4C_3} + E_{C_5C_4} = 3,466$ и $\Sigma E_i = 20,976$. Следовательно, доля каждого остова в кольце составляет: $C_1 = 1,002$, $C_2 = 1,002$, $C_3 = 1,001$, $C_4 = 0,992$. С учетом этих данных формальные эффективные заряды атомов равны $\delta_{H_1} = +0,093$, $\delta_{H_2} = +0,093$, $\delta_{H_3} = +0,094$, $\delta_{H_4} = +0,107$, $\delta_{C_1} = -0,095$, $\delta_{C_2} = -0,094$, $\delta_{C_3} = -0,099$, $\delta_{C_4} = -0,065$, $\delta_{C_5} = -0,242$ (а истинные — $\delta' = 0,57 \delta$).

Как и ранее (³), основным критерием правильности используемого расчетного метода является соответствие суммы теоретических энергий связей (Σ) и экспериментальных атомных теплот образования (ΔH_a) соответствующих молекул. Расчет энергий связей ведется по уравнениям

$$\mathcal{E}_{AB} = K_{AB}^* (E_{AB} E_{BA})^{1/2} - K_{AB}^0 \delta_A \delta_B \text{ ккал/моль,}$$

где $K_{AB}^{\circ} = 332/3,1 \cdot d_{AB}$, а значения K_{AB}° изменяются по ряду (R — насыщенный алифатический радикал):

$C_{ар} - C_{ар}$	$C_{ар} - CH_3$	$C_{ар} - SH_2R$	$C_{ар} - CHR_2$	$C_{ар} - CR_3$
70,0	69,4	69,0	18,4	(66,22)

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

Для толуола получаются следующие значения энергий связей (ккал/моль): $\mathcal{E}_{C,H} = 96,99 + 0,87 = 97,86$, $\mathcal{E}_{C,H} = 96,95 + 0,86 = 97,81$, $\mathcal{E}_{C,H} = 97,05 + 0,92 = 97,97$, $\mathcal{E}_{C,H} = 98,29 + 2,51 = 100,80$; $\mathcal{E}_{C,C_1} = 122,53 - 0,69 = 121,84$, $\mathcal{E}_{C,C_1} = 122,90 - 0,72 = 122,18$, $\mathcal{E}_{C,C_1} = 121,66 - 0,49 = 121,17$, $\mathcal{E}_{C,C_2} = 80,20 - 1,12 = 79,08$. Их суммирование дает $\Sigma = 1601,3$ ккал/моль при значении $\Delta H_a = 1601,1$ ккал/моль.

Ниже приводится сопоставление (ккал/моль) расчетных значений Σ и экспериментальных ΔH_a других гомологов бензола, для которых имеются данные по теплотам образования в газообразном состоянии ($^{\circ}$):

		Σ	ΔH_a	Δ
C_6H_{10}	$C_6H_5C_2H_5$	1881,2	1881,1	+0,1
	$C_6H_4(CH_3)_2-1,2$	1883,5	1883,7	-0,2
	$C_6H_4(CH_3)_2-1,4$	1884,1	1883,9	+0,2
	$C_6H_4(CH_3)_2-1,3$	1884,3	1884,1	0,2
C_6H_{12}	$C_6H_5C_2H_5-1,2$	2161,4	2161,4	0,0
	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	2162,4	2162,4	-0,0
	$C_6H_4(CH_3)_2C_2H_5-1,2$	2163,3	2163,0	+0,3
	$C_6H_4(CH_3)_2C_2H_5-1,4$	2163,8	2164,1	-0,3
	$C_6H_4(CH_3)_2C_2H_5-1,3$	2164,0	?	
	$C_6H_5(CH_3)_2-1,2,3$	2165,9	2165,6	+0,3
	$C_6H_5(CH_3)_2-1,2,4$	2166,7	2166,6	+0,1
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_5(CH_3)_2-1,3,5$	2167,4	2167,1	+0,3
	$C_6H_5C_4H_9-1,2$	2441,0	2441,7	-0,7
	$C_6H_5C(CH_3)_3$	(2443,8)	2443,8	(0,0)
	$C_6H_4(CH_3)_2CH(CH_3)_2-1,4$	2445,1	2445,3	-0,2
	$C_6H_2(CH_3)_4-1,2,3,4$	2448,0	2448,4	-0,3
	$C_6H_2(CH_3)_4-1,2,4,5$	2448,7	2449,2	-0,5
	$C_6H_2(CH_3)_4-1,2,3,5$	2449,0	2449,1	-0,1
$C_{11}H_{16}$	$C_6H_5C_5H_{11}-1,2$	2721,2	2721,7	-0,5
	$C_6H(CH_3)_5$	2730,3	2731,3	-1,0
$C_{13}H_{18}$	$C_6H_5C_6H_{13}-1,2$	3001,1	3001,8	-0,7
	$C_6(CH_3)_6$	3012,1	3013,9	-1,8

Как видно из приведенных данных, значения Σ хорошо воспроизводят изменения ΔH_a , вызванные структурной изомерией (небольшое несоответствие у тетраметилбензолов лежит в пределах ошибок и расчета и опыта).

Из более сложных производных атомные теплоты образования в газообразном состоянии известны только для дифенила ($\Delta H_a = 2529,2$ ккал/моль) и нафталина ($\Delta H_a = 2089,5$ ккал/моль). Расчет молекулы дифенила — $CH(CH_3)_2(CH_3)_2C - C(CH_3)_2(CH_3)_2CH$ — приводит к следующим результатам: $E_{C,C_1} = 1,750$, $E_{C,C_1} = 1,741$, $E_{C,C_2} = 1,768$, $E_{C,C_2} = 1,792$, $E_{C,C_3} = 1,692$, $E_{C,C_3} = 1,622$, $E_{C,C_4} = 1,495$; $E_{C,H} = 1,209$, $E_{C,H} = 1,198$, $E_{C,H} = 1,226$; $p_{H,C_1} = 0,095$, $p_{H,C_2} = 0,090$, $p_{H,C_3} = 0,101$; $p_{C_1,C_1} = 0,003$; $p_{C_2,C_2} = 0,007$, $p_{C_3,C_3} = 0,021$. Учитывая распределение полей 6 общих электронов каждого кольца ($C_1 = 1,013$, $C_2 = 1,016$, $C_3 = 1,008$, $C_4 = 0,939$), для формальных эффективных зарядов получаем: $\delta_{H_1} = +0,095$, $\delta_{H_2} = +0,090$, $\delta_{H_3} = +0,101$, $\delta_{C_1} = -0,114$, $\delta_{C_2} = -0,096$, $\delta_{C_3} = -0,137$, $\delta_{C_4} = +0,103$. Энергии связей равны: $\mathcal{E}_{C,H} = 97,10 + 1,07 = 98,17$, $\mathcal{E}_{C,H} = 96,67 + 0,86 = 97,53$, $\mathcal{E}_{C,H} = 97,80 + 1,37 = 99,17$; $\mathcal{E}_{C,C_1} = 122,19 - 0,84 = 121,35$, $\mathcal{E}_{C,C_2} = 124,63 - 1,01 = 123,62$, $\mathcal{E}_{C,C_3} = 115,95 + 1,09 = 117,04$. Сумма этих энергий составляет 2431,2 ккал/моль, а разность $2529,2 - 2431,2 = 98,0$ ккал/моль

дает энергию связи C_4-C_1 . Исходя из $d_{C_1C_4} = 1,46 \text{ \AA}$, находим для этой связи $K^s = 73$ и $K^k = 66,1$.

Подобный же расчет нафталина $-(\overset{3}{\text{C}}\text{H})_2(\overset{1}{\text{C}}\text{H})_2\overset{2}{\text{C}}_2(\overset{1}{\text{C}}\text{H})_2(\overset{3}{\text{C}}\text{H})_2-$ дает $E_{C_1C_2} = 1,691$, $E_{C_2C_1} = 1,623$, $E_{C_1C_3} = 1,794$, $E_{C_3C_1} = 1,773$, $E_{C_1C_4} = 1,733$; $E_{C_2C_3} = 1,493$; $E_{C_1H} = 1,225$, $E_{C_2H} = 1,201$; $p_{HC_1} = 0,101$, $p_{HC_2} = 0,091$, $p_{C_1C_2} = 0,021$; $p_{C_1C_3} = 0,006$. Так как у C_2 в кольцо направлены все три связи, на него приходится наибольшая доля внутримолекулярной электронной плотности: $S_1 = 0,931$, $S_2 = 1,266$, $S_3 = 0,936$. С учетом этого обстоятельства формальные эффективные заряды равны $\delta_{H_1} = +0,101$, $\delta_{H_2} = +0,091$, $\delta_{C_1} = -0,059$, $\delta_{C_2} = -0,224$, $\delta_{C_3} = -0,021$. Для энергий связей получаем $\mathcal{E}_{C_1H} = 97,75 + 0,59 = 98,34$; $\mathcal{E}_{C_2H} = 96,79 + 0,19 = 96,98$, $\mathcal{E}_{C_1C_2} = 116,00 - 1,02 = 114,98$, $\mathcal{E}_{C_1C_3} = 124,86 - 0,10 = 124,76$, $\mathcal{E}_{C_1C_4} = 121,30 - 0,03 = 121,27$. Сумма энергий равна 1982,8 ккал/моль, а разность $2089,5 - 1982,8 = 106,7$ ккал/моль дает энергию связи C_2-C_3 . Последняя оказывается, таким образом, значительно ослабленной по сравнению с другими связями рассматриваемого бицикла.

Если исходить из общего для связей $C_{sp}-C_{sp}$ значения $K^k = 70,0$, то энергия связи C_2-C_3 вычисляется равной 100,7 ккал/моль, а $\Delta = 6,0$ ккал/моль может быть отнесена на счет образования бицикла. С другой стороны, для такой связи возможно и собственное значение $K^k = 74,1$, что дало бы возможность энергетических расчетов более конденсированных систем (антрацена и др.). Для решения вопроса, какая из этих трактовок правильнее, пока нет достаточных данных.

Общее сопоставление ароматических углеводородов с алифатическими показывает, что электростатическое взаимодействие между атомами выражено у первых гораздо менее, чем у вторых. Этим значительно более гомеополлярным характером и обусловлены, вероятно, основные особенности производных бензола.

Поступило
3 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Некрасов, ДАН, 185, № 5, 1062 (1969). ² Б. В. Некрасов, ДАН, 189, № 4, 783 (1969). ³ Б. В. Некрасов, ДАН, 194, № 2 (1970). ⁴ Б. В. Некрасов, ДАН, 194, № 4 (1970). ⁵ H. D. Rudolph, H. Dreizler et al., Zs. Naturforsch., 22a, № 6, 940 (1967). ⁶ Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (справочник), 1960.