

УДК 541+538.521

ХИМИЯ

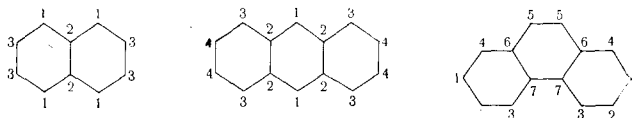
Член-корреспондент АН СССР Б. В. НЕКРАСОВ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОСТАТИКА

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЦИКЛЫ

В отличие от самого бензола ⁽¹⁾ более сложные ароматические системы содержат атомы углерода, непосредственно связанные не только с двумя, но и с тремя атомами того же элемента. Такие триуглероды могут соединять отдельные замкнутые ароматические фрагменты (например, в дифениле) или же входить в состав полициклов.

Относительно свободных элементов (С и Н) эти полициклы эндотермичны. Простейшими (и вместе с тем типовыми) их представителями являются нафталин, антрацен и фенантрен, схематические структурные формулы которых имеют вид



Следует подчеркнуть, что приводимая нумерация не совпадает с общепринятой для данных молекул. Несоответствие обусловлено отчасти соображениями симметрии (сильно облегчающей расчеты), главным же образом необходимостью индексации не только диуглеродов (как обычно), но и триуглеродов. Перевод результатов на общепринятую систему нумерации никаких трудностей не представляет.

Расчеты по детально описанной ранее методике ⁽²⁾ с $E_H = 1$, $E_C = 1,58$, прямым распределением и $\alpha = 2/3$ для атомов углерода проводились, как всегда, до самосогласования силовых полей (которое достигалось в 6-м или 7-м приближении). Распределение π -электронной плотности основывалось на средних (а не суммарных, как ранее) направленных в цикл полях, т. е. $1/2 (E_{AB} + E_{BA})$ для диуглеродов или $1/3 (E_{AB} + E_{AC} + E_{BC})$ для триуглеродов. Энергии связей вычислялись с использованием расчетных параметров бензола.

Основные результаты. Нафталин. Результирующие силовые поля: $E_{C_1C_2} = 1,691$, $E_{C_2C_1} = 1,623$, $E_{C_1C_3} = 1,794$, $E_{C_3C_1} = 1,773$, $E_{C_2C_2} = 1,493$, $E_{C_3C_3} = 1,733$, $E_{C_1H} = 1,225$, $E_{C_3H} = 1,201$.

Эффективные заряды атомов (в 1-единицах):

	C ₁	C ₂	C ₃	H ₁	H ₃
δ^+	-0,128	+0,042	-0,085	+0,101	+0,091
δ^-	-0,017	+0,078	-0,022		
δ	-0,145	+0,120	-0,107		

Энергии связей (ккал/моль): $\mathcal{E}_{C_1H} = 97,75 + 1,45 = 99,20$, $\mathcal{E}_{C_3H} = 96,79 + 0,96 = 97,75$; $\mathcal{E}_{C_1C_2} = 116,00 + 1,34 = 117,34$, $\mathcal{E}_{C_1C_3} = 124,86 - 1,19 = 123,67$, $\mathcal{E}_{C_2C_3} = 121,30 - 0,88 = 120,42$, $\mathcal{E}_{C_2C_2} = 104,53 - 1,11 = 103,42$. Стандартная теплота образования газообразного нафталина равна 36,08 ккал/моль ⁽³⁾, что приводит к атомной теплоте образования 2089,7 ккал/моль. Суммирование энергий связей дает 2095,7 ккал/моль.

А н т р а ц е н. Результирующие силовые поля: $E_{C_1C_2} = 1,735$, $E_{C_2C_1} = 1,645$, $E_{C_2C_2} = 1,480$, $E_{C_2C_3} = 1,613$, $E_{C_3C_2} = 1,687$, $E_{C_3C_4} = 1,798$, $E_{C_4C_3} = 1,775$; $E_{C_4C_4} = 1,731$; $E_{C_1H} = 1,245$, $E_{C_3H} = 1,226$, $E_{C_4H} = 1,201$.

Эффективные заряды атомов:

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	H ₁	H ₃	H ₄
δ ^σ	-0,163	+0,049	-0,130	-0,085	+0,109	+0,102	+0,091
δ ^π	-0,022	+0,069	-0,026	-0,032			
δ	-0,185	+0,118	-0,156	-0,117			

Энергии связей: $\mathcal{E}_{C_1C_2} = 118,23 + 1,68 = 119,91$, $\mathcal{E}_{C_2C_2} = 103,63 - 1,07 = 102,56$, $\mathcal{E}_{C_2C_3} = 115,48 + 1,42 = 116,90$, $\mathcal{E}_{C_3C_4} = 125,10 - 1,40 = 123,70$, $\mathcal{E}_{C_4C_4} = 121,16 - 1,06 = 120,10$, $\mathcal{E}_{C_1H} = 98,55 + 2,00 = 100,55$, $\mathcal{E}_{C_3H} = 97,80 + 1,58 = 99,38$, $\mathcal{E}_{C_4H} = 96,79 + 1,06 = 97,85$. Стандартная теплота образования газообразного антрацена равна 55,17 ккал/моль ⁽³⁾, что приводит к атомной теплоте образования 2858,4 ккал/моль. Суммирование энергий связей дает 2877,7 ккал/моль. Как и в случае нафталина, расхождение данных обусловлено эндотермичностью формирования полицикла (относительно бензола).

Ф е н а н т р е н. Результирующие силовые поля: $E_{C_1C_2} = 1,734$, $E_{C_2C_1} = 1,736$, $E_{C_1C_4} = 1,773$, $E_{C_4C_1} = 1,795$, $E_{C_2C_3} = 1,769$, $E_{C_3C_2} = 1,784$, $E_{C_4C_6} = 1,689$, $E_{C_6C_4} = 1,618$, $E_{C_3C_5} = 1,609$, $E_{C_5C_3} = 1,675$, $E_{C_5C_6} = 1,814$, $E_{C_6C_7} = 1,707$, $E_{C_7C_6} = 1,655$, $E_{C_7C_7} = 1,558$; $E_{C_1H} = 1,200$, $E_{C_2H} = 1,203$, $E_{C_3H} = 1,220$, $E_{C_4H} = 1,226$, $E_{C_6H} = 1,220$.

Эффективные заряды атомов:

	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5		
δ^σ	+0,091	+0,092	+0,099	+0,102	+0,099		
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
δ^σ	-0,084	-0,089	-0,118	-0,129	-0,119	+0,046	+0,010
δ^π	-0,032	-0,031	-0,027	-0,024	-0,026	+0,070	+0,070
δ	-0,116	-0,120	-0,145	-0,153	-0,145	+0,116	+0,080

Энергии связей: $\mathcal{E}_{C_1C_2} = 121,46 - 1,07 = 120,39$, $\mathcal{E}_{C_1C_4} = 124,90 - 1,37 = 123,53$, $\mathcal{E}_{C_2C_3} = 124,39 - 1,34 = 123,05$, $\mathcal{E}_{C_3C_7} = 117,63 + 0,89 = 118,52$, $\mathcal{E}_{C_7C_7} = 109,05 - 0,49 = 108,56$, $\mathcal{E}_{C_4C_6} = 115,70 + 1,37 = 117,07$, $\mathcal{E}_{C_5C_7} = 106,40 - 0,72 = 105,68$, $\mathcal{E}_{C_6C_5} = 114,93 + 1,30 = 116,23$, $\mathcal{E}_{C_5C_6} = 126,96 - 1,62 = 125,34$; $\mathcal{E}_{C_1H} = 96,75 + 1,05 = 97,80$, $\mathcal{E}_{C_2H} = 96,85 + 1,09 = 97,94$, $\mathcal{E}_{C_3H} = 97,55 + 1,42 = 98,97$, $\mathcal{E}_{C_4H} = 97,80 + 1,55 = 99,35$, $\mathcal{E}_{C_5H} = 97,55 + 1,42 = 98,97$. Стандартная теплота образования газообразного фенантрена равна 49,46 ккал/моль ⁽³⁾, что приводит к атомной теплоте образования 2864,1 ккал/моль. Суммирование энергий связей дает 2868,9 ккал/моль, т. е. очень близкую величину. Различие с антраценом (где аналогичные значения расходятся сильнее) вызвано, по-видимому, иным способом сочетания трех бензольных колец — посредством не двух, а трех связей.

Приведенные выше данные позволяют сделать некоторые выводы общего характера. Прежде всего это относится к эффективным зарядам атомов углерода. У триуглеродов во всех рассмотренных полициклах они положительны. Напротив, диуглероды несут отрицательный заряд, который тем значительнее, чем с большим числом триуглеродов соседствует данный диуглерод. При соседях ди-ди (например, C₁ в антраcene) заряд составляет в среднем -0,115, ди-три (например, C₃ в антраcene) — около -0,150, а для случая три-три (C₁ в антраcene) доходит до -0,185. В меньшей степени по тому же ряду повышаются и эффективный заряд водорода (от +0,091 через +0,100 до +0,109) и средняя энергия связей C—H (от 98,4 через 99,2 до 100,6 ккал/моль).

Аналогичная закономерность характерна и для энергетики связей C—C: сочетанию ди-ди соответствует в среднем 122,5 ккал/моль, ди-три —

118 ккал/моль, а три-три — 103 ккал/моль для нафталина и антрацена, тогда как в фенантрене $\Delta_{C_6C_7} = 105,7$ и $\Delta_{C_7C_7} = 108,6$ ккал/моль. Следовательно, соседство связей три-три повышает их прочность.

По сравнению с бензолом ($\delta_H = +0,093$, $\delta_C = -0,093$, $\Delta_{CH} = 97,8$, $\Delta_{CC} = 122,0$ ккал/моль) δ_H и Δ_{CH} изменены в полициклах лишь немного. То же относится к большинству значений Δ_{CC} . Напротив, отрицательный заряд у всех диуглеродов в полициклах гораздо больше, чем в бензоле. Можно поэтому ожидать, что и реакционная способность полициклов будет вообще выше, чем бензола, а внутри них — с увеличением ее по приведенному ряду (например, в антраcene $C_1 > C_3 > C_4$).

Имеющийся химический опыт это подтверждает. Действительно, все три полицикла реакционноспособнее бензола, у нафталина α -положение ($\delta_C = -0,145$) активнее β -положения ($\delta_C = -0,107$), а в антраcene мезо-атомы ($\delta_C = -0,185$) гораздо активнее остальных.

По мере усложнения ароматических полициклов все большую долю их структуры занимают триуглероды. В свете приведенных выше данных это означает увеличение средних отрицательных зарядов на периферических атомах углерода. Следовательно, сложные ароматические полициклы должны быть, в общем, гораздо реакционноспособнее бензола. При этом линейные системы (типа антрацена — с ростом доли три-три) будут активнее ангулярных (типа фенантрена — с ростом доли ди-три).

Поступило
3 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Некрасов, ДАН, 196, № 3, 603 (1971). ² Б. В. Некрасов, ДАН, 205, № 5, 1131 (1972). ³ Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, М., 1971.