

А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ и С. С. КАБАЛКИНА

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ФАКТЫ В ОТНОШЕНИИ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ *

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 17 X 1949)

Межатомные расстояния молекул ароматических соединений многократно промерялись методом рентгеноструктурного анализа. Известно также большое число квантовохимических вычислений расстояний между углеродными атомами таких систем, как нафталин, антрацен и т. д.

В результате этих работ возникло широко распространенное мнение о большой выравниваемости длин связей во всех ароматических соединениях. Полагалось, что различия в межатомных С—С расстояниях колеблются в пределах $\pm 0,02$ Å. Так например, один из расчетов для нафталина привел к цифрам: $C_9 - C_{10} = 1,42$, $C_9 - C_1 = 1,40$, $C_1 - C_2 = 1,38$ и $C_2 - C_3 = 1,40$ Å. Расчетные цифры для антрацена таковы: $C_9 - C_{11} = 1,40$, $C_{11} - C_{12} = 1,44$, $C_{11} - C_1 = 1,42$, $C_1 - C_2 = 1,375$, $C_2 - C_3 = 1,41$, $C_3 - C_4 = 1,375$ и $C_4 - C_{12} = 1,42$ Å.

Точные измерения межатомных расстояний в этих соединениях отсутствовали до последнего времени, а грубыми измерениями, произведенными 10—15 лет назад, была установлена одинаковость всех длин связей.

Наши исследования, произведенные над галоидопроизводными нафталина и антрацена, показывают ошибочность этого установившегося мнения и указывают на неправильность квантовохимической методики расчета межатомных расстояний.

В этом сообщении приводится часть результатов ведущейся большой работы, а именно, данные о строении 1—5-дихлорнафталина и 1—5-дихлорантрацена **.

1—5-дихлорнафталин. Кристаллы моноклинной системы, пространственная группа C_{2h}^6 в установке A2/a. Размеры ячейки: $a = 15,00$, $b = 4,10$, $c = 14,2$ Å, $\beta = 92^\circ 56'$. Число молекул в ячейке $Z = 4$. Ориентировка молекулы по отношению к осям ячейки: $\varphi_1 = -34^\circ 40'$, $\varphi_2 = 23,5^\circ$, $\varphi_3 = 75,5^\circ$ (обозначения см. (1)). Межатомные расстояния таковы: $C_9 - C_{10} = 1,32$, $C_9 - C_1 = 1,46$, $C_1 - C_2 = 1,32$ и $C_2 - C_3 = 1,38$ Å.

1—5-дихлорантрацен. Кристаллы моноклинной системы, пространственная группа C_{2h}^6 в установке A2/a. Размеры ячейки: $a = 19,0$, $b = 4,05$, $c = 14,4$ Å, $\beta = 95^\circ 10'$. Число молекул в ячейке $Z = 4$. Ориен-

* Редакция не согласна с распространением на незамещенный нафталин данных, полученных авторами для дихлорнафталина.

Редакция.

** Это исследование представляет предмет диссертации С. С. Кабалкиной, защищенной в Институте кристаллографии АН СССР.

тировка молекулы по отношению к осям ячейки: $\varphi_1 = -29^\circ 30'$, $\varphi_2 = -24^\circ$, $\varphi_3 = 75^\circ$. Межатомные расстояния: $C_9 - C_{11} = 1,40$, $C_{11} - C_{12} = 1,37$, $C_{11} - C_1 = 1,44$, $C_1 - C_2 = 1,32$, $C_2 - C_3 = 1,38$, $C_3 - C_4 = 1,32$, $C_4 - C_{12} = 1,42$.

Принципиальная новизна полученных результатов заключается, как видно из приведенных цифр, в фиксации двойных связей (как известно, 1,33—1,34 Å есть расстояние, типичное для двойной связи). Одновременно с этим для нафталина и антрацена установлено значительное сокращение одинарной связи. Этот результат нельзя, конечно, трактовать как получение возможности описывать нафталин и антрацен одной валентной формулой (одинарных связей в структуре нет). Однако в то же время в молекулах отсутствует почти полная „размазанность“ связей, предсказываемая квантовохимическими расчетами, — двойные связи в молекулах локализованы.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
11 X 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН, 587 (1946).