

В. М. ТАТЕВСКИЙ

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИХ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КОНФИГУРАЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 14 VII 1957)

Известно, что геометрическая конфигурация связей СС в молекулах углеводородов имеет три типа.

1. Валентности атома углерода, связанного с соседями только простыми (ординарными) связями, направлены из центра правильного тетраэдра к его вершинам и составляют друг с другом углы $\sim 109^\circ$.

2. Валентности атома углерода, связанного с соседним одной двойной связью или входящего в ароматическое ядро, лежат в одной плоскости и направлены по отношению друг к другу под углами $\sim 120^\circ$.

3. Валентности атома углерода, связанного с соседним тройной связью, лежат на одной прямой и направлены по отношению друг к другу под углом $\sim 180^\circ$. Линейное расположение имеют также валентности атома углерода, связанного с двумя соседними двойными связями.

Исходя из указанных выше валентных состояний атомов углерода, участвующих в рассматриваемой связи СС, мы придем к следующим возможным типам связи.

1. Ординарная связь между двумя атомами углерода, каждый из которых имеет тетраэдрическую систему валентностей. Оба атома углерода в такой связи имеют координационное число четыре. Примеры: алмаз, алканы, алкилы в молекулах сложных углеводородов.

2. Ординарная связь между атомом углерода с тетраэдрической системой валентностей и атомом углерода с плоской системой валентностей, расположенных под углами в $\sim 120^\circ$. Первый атом углерода имеет координационное число четыре, второй — координационное число три.

Примеры: а) алкилэтилены, б) алкильные замещенные ароматических углеводородов.

3. Ординарная связь между атомом углерода с тетраэдрической системой валентностей и атомом углерода с линейной системой валентностей, расположенных под углом в 180° . Первый атом углерода имеет координационное число четыре, второй — координационное число два.

Примеры: алкилацетилены.

4. Двойная связь между двумя атомами углерода, каждый из которых имеет плоскую систему валентностей, расположенных под углами 120° . Координационное число обоих атомов углерода — три. Примеры: алкены.

5. Ординарная связь между двумя атомами углерода, каждый из которых имеет плоскую систему валентностей, расположенных под углом в 120° . Координационное число обоих атомов углерода — три.

Примеры: а) бутadiен и углеводороды с системой двойных сопряженных связей, б) дифенил и подобные ему ароматические углеводороды, в) стирол и подобные ему углеводороды.

6. Тройная связь между двумя атомами углерода, каждый из которых имеет линейную систему валентностей (угол 180°). Координационное число обоих атомов углерода — два.

Примеры: алкины.

7. Ординарная связь между атомом углерода с плоской системой валентностей и атомом углерода с линейной системой валентностей.

Координационное число первого атома углерода — три, второго — два.

Примеры: а) углеводороды с сопряжением двойной и тройной связи, б) углеводороды с сопряжением тройной связи и ароматического ядра.

8. Ординарная связь между двумя атомами углерода с линейной системой валентностей. Координационное число обоих атомов — два.

Примеры: диацетилен и подобные ему углеводороды.

9. Двойная связь между двумя атомами углерода, один из которых имеет линейную систему валентностей, а другой — плоскую систему валентностей. Координационное число для первого атома углерода — два, для второго — три.

Примеры: алленовые углеводороды.

10. Связи типа связей СС в бензоле.

11. Связи типа связей СС в графите.

12. Связи в конденсированных многоядерных ароматических углеводородах, в некотором смысле промежуточные между типами 10 и 11.

По поводу введенной выше классификации связей СС необходимо заметить следующее.

1. В основу этой классификации типов связей СС положены две основные характеристики связи — ее кратность и тип валентного состояния каждого из двух атомов углерода, участвующего в образовании связи.

2. В приведенной классификации связей валентные состояния соседних атомов, связанных с каждым из двух рассматриваемых атомов углерода, образующих связь, учитываются не для всех типов связей. Это значит, что влияния на рассматриваемую связь атомов, непосредственно не связанных химически в данной связи, в приведенной выше классификации учтены не для всех типов связи. Следовательно, эта классификация может отобразить лишь основные, главные черты химического строения связей СС и его проявления в геометрических характеристиках связи, прежде всего в межатомном расстоянии.

При современной точности данных по межатомным расстояниям* такой классификации, пренебрегающей влиянием валентного состояния соседних со связью или более или менее удаленных атомов и кратности связей, более или менее удаленных по отношению к рассматриваемой, пока, повидимому, достаточно для объяснения найденных закономерностей. Однако в будущем указанные факторы, не нашедшие отображения в этой классификации, должны быть безусловно учтены для объяснения тех более тонких закономерностей и различий в межатомных расстояниях, обязанных этим факторам, которые несомненно будут найдены по мере увеличения точности измерений и круга исследованных молекул.

С другой стороны, если мы сумеем объяснить экспериментально

* Здесь и ниже речь идет о точности данных по межатомным расстояниям, полученных электронографическим или рентгенографическим методом. Точность спектроскопического метода значительно выше, но данные, полученные этим методом, весьма немногочисленны.

найденные закономерности в геометрии молекул углеводородов с помощью приведенной выше классификации типов связи, не учитывая в ряде случаев влияния более или менее удаленных атомов и связей на рассматриваемую, то мы тем самым покажем, что влияния подобного рода в отношении их воздействия на геометрическую конфигурацию молекулы невелики и лежат в пределах ошибок современной точности измерения (см. сноску на стр. 288).

Таким образом, исследование межатомных расстояний является одним из методов исследования химического строения молекул и, в частности, выяснения степени взаимного влияния атомов и связей, поскольку последнее отображается геометрией молекулы.

3. В приведенной классификации мы основывались на трех различных валентных состояниях атома углерода, которые мы определили, основываясь исключительно на геометрической конфигурации системы непосредственно связанных с ним соседних атомов (пространственное тетраэдрическое расположение, плоское расположение по направлениям, составляющим углы в 120° , линейное расположение под углом 180°) и на кратности связи.

Вопрос о физических различиях различных типов состояний валентных электронов атома углерода для различных типов валентностей (тетраэдрический, плоский, линейный) нами по существу не затрагивался. Поэтому вся указанная выше схема является феноменологической, основанной только на геометрических характеристиках соответствующих молекул и нуждающейся только в этих характеристиках для ее построения в том виде, как она была дана выше.

Ясно, что если построенная выше схема правильно отображает основные главные особенности и различия в физическом устройстве связей разных выведенных выше типов, то она должна иметь большую область применения, чем область геометрических характеристик молекул углеводородов, и отображать правильно также и другие особенности их строения.

Вопрос о применимости указанной схемы к отображению закономерностей в изменении других характеристик молекул углеводородов (например, энергий образования) будет предметом специальной работы.

Однако следует заметить заранее, что приведенная выше классификация безусловно не может претендовать на то, чтобы отобразить все или даже все главные особенности химического поведения молекул углеводородов, так как многие из них могут быть обязаны тонким влияниям более или менее удаленных атомов и связей, которые в этой схеме не учтены и в геометрии молекулы проявляются только как влияния второго порядка малости, в то время как в других ее свойствах и проявлениях они могут играть гораздо более серьезную роль и, может быть, в некоторых случаях, главную роль.

В связи с этим следует отметить, что пока остается недостаточно ясным, в какой мере различия в связях подтипов а) и б) типов 2 и 5 являются существенными для геометрии молекулы. Найденные здесь небольшие различия в межатомных расстояниях для подтипов а) и б) типа 5 хоть и являются систематическими, но лежат в пределах ошибок измерения и пока, по нашему мнению, не дают достаточных оснований для того или другого решения этого вопроса.

Для подтипа б) типа 2 экспериментальные данные не показывают ясно выраженной закономерности в межатомных расстояниях СС. Поэтому сравнение подтипов а) и б) типа 2, по нашему мнению, требует проверки экспериментальных данных по подтипу б) типа 2.

Наша точка зрения, основанная на том, что в остальных случаях приведенная классификация охватывает экспериментально найденные закономерности, состоит в том, что для отдельных молекул подтипа б) типа 2 межатомные расстояния СС определены неверно, или в этих

молекулах соответствующие связи СС не являются связями одного типа, т. е. что некоторые из них должны были бы быть отнесены к другому типу или подтипу.

Решение этого вопроса требует дополнительных исследований.

В остальном, как видно из литературных данных по межатомным расстояниям, каждому из типов связей, согласно нашей классификации, соответствует определенное, почти постоянное (в пределах ошибки измерений) расстояние СС.

Поэтому мы считаем возможным утверждать, что данная нами классификация типов связи действительно учитывает те главные основные факторы, которые определяют межатомные расстояния в молекулах углеводов.

В основу этой классификации взято положение о том, что межатомное расстояние СС в молекулах углеводов зависит, главным образом, от двух факторов: кратности связи и валентных состояний атомов углерода, участвующих в связи, и, с точностью порядка $\pm 0,02 - 0,03$ Å, остается постоянным в разных молекулах для связей одинакового типа (одинаковой кратности и с одинаковыми валентными состояниями атомов углерода, участвующих в связи).

Известно, что трем указанным выше типам валентных состояний атома углерода соответствуют определенные квантово-химические типы электронных состояний атома углерода.

Тетраэдрический тип валентностей соответствует волновым функциям электронов, являющимся линейными комбинациями одной функции ψ_s и трех ψ_{p_x} , ψ_{p_y} , ψ_{p_z} . Второй тип валентности с углами в 120° соответствует трем волновым функциям, получающимся из ψ_s , ψ_{p_x} и ψ_{p_y} , и одной функции ψ_{p_z} . Третий тип — одной волновой функции, получающейся из ψ_s и ψ_{p_x} и двух функций ψ_{p_y} и ψ_{p_z} . Таким образом, указанная выше классификация соответствует квантово-химическим представлениям.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 VII 1950