

ХИМИЯ

В. М. ТАТЕВСКИЙ, В. В. КОРОБОВ и Э. А. МЕНДЖЕРИЦКИЙ

**ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ
В ТЕПЛОТАХ ОБРАЗОВАНИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 17 VII 1950)

Известно, что до сих пор попытки построить аддитивные схемы для энергий образования углеводородов с системой сопряженных двойных связей и ароматическими ядрами не удавались. Отсюда возникло представление о неаддитивности теплот образование соединений типа бутадиена и ароматических соединений. Однако это заключение не является обоснованным, а возникло в результате ошибочного подхода к вопросу о типах связей углерод — углерод (CC) в молекулах углеводородов.

Таблица 1

Тип связи	Соединение, использованное для расчета энергии связи	Энергия связи в ккал
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C-H}$	н-гептан	87,507
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C-C}$	н-октан	60,456
$\begin{array}{c} > \\ < \end{array} \text{C=C}$	Этилен	98,552
$\begin{array}{c} > \\ < \end{array} \text{C=C}$	Аллен	95,767
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C-C}$	Пропилен	63,146
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C-C}$	Толуол	63,394
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C-C}$	Бутадиен	69,136
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C-C}$	Стирол	68,174
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C-C}$	Дифенил	67,152
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C-C}$	Бензол	87,601
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=C*}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C=C**}$	Средн. значения из ряда ароматических углеводородов	84,447 82,301

* Связь типа связи 10—1 в нафталине.

** Связь типа связи CC в графите.

П р и м е ч а н и я. 1. При вычислении $\Delta H_{298,16}^0$ образования углеводородов из атомарных газообразных водорода и графита теплота сублимации графита принималась равной 126,360 ккал / моль. Не вступая здесь в обсуждение вопроса о том, насколько принятое нами значение теплоты сублимации графита более достоверно, чем другое вероятное значение той же самой величины $\Delta H_{298,18}^0$ (субл.) = 171,698 ккал / моль, отметим, что выбор значения ΔH^0 (субл.) не влияет на решение вопроса о выполнении аддитивности.

2. Энергия связи С—Н рассчитана из *n*-алканов и принята постоянной для углеводородов всех классов, независимо от валентного состояния атома углерода в связи С—Н. Это предположение вносит некоторую ошибку в значения энергии связей СС отдельных типов, но также не влияет на решение вопроса о выполнении аддитивности.

В работе одного из авторов было показано, что закономерности в межатомных расстояниях СС в молекулах углеводородов требуют при определении типа связи учета по меньшей мере двух факторов — кратности связи и типа валентного состояния атомов углерода, образующих связь.

Все указанные выше заключения о невозможности построения аддитивной схемы энергий образования для алкадиенов с сопряженными связями и ароматических углеводородов возникли в результате пренебрежения вторым фактором и поэтому ошибочны.

Принимая во внимание второй фактор — различия в типах связи, обязаные различиям в валентных состояниях атома углерода, можно построить аддитивную схему для энергий образования молекул углеводородов. Из этой схемы выпадают только молекулы с большими напряжениями валентных углов, а также обнаруживаются сравнительно небольшие (в пределах нескольких килокалорий) отклонения, обязаные пространственным различиям (дис — транс, орто, мета, пара и другие изомеры) и стерическим препятствиям, имеющим место в ряде молекул и выражаяющим меру изменения энергетических характеристик связей СС, обязанного взаимным влияниям атомов и отдельных структурных элементов молекул углеводородов.

Сказанное выше подтверждается табл. 2, содержащей экспериментально измеренные и вычисленные по аддитивной схеме теплоты образования молекул углеводородов из атомов на основании энергий связей различных типов, приведенных в табл. 1.

(Эти факторы легко могут быть учтены и схема обобщена и на указанные случаи, однако этот вопрос мы здесь не разбираем за отсутствием места).

Таблица 2

Теплоты образования паров углеводородов из атомов
при 298,16 К в ккал*

Углеводороды	$\Delta H_{298,16}^0$ вспл.	$\Delta H_{298,16}^0$ рассч.
I. <i>n</i> -алканы		
Метан CH_4	—352,607 ± 0,075	—350,028
Этан C_2H_6	—585,518 ± 0,116	—585,498
<i>n</i> -пропан C_3H_8	—820,618 ± 0,142	—820,968
<i>n</i> -бутан C_4H_{10}	—1056,148 ± 0,179	—1056,438
<i>n</i> -пентан C_5H_{12}	—1294,878 ± 0,160	—1291,908
<i>n</i> -гексан C_6H_{14}	—1527,378 ± 0,190	—1527,378
<i>n</i> -гептан C_7H_{16}	—1762,848 ± 0,190	(—1762,848)
<i>n</i> -октан C_8H_{18}	—1998,318 ± 0,200	(—1998,318)
<i>n</i> - nonан C_9H_{20}	—2233,778 ± 0,220	—2233,788
<i>n</i> -декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	—2469,248 ± 0,260	—2469,258
<i>n</i> -додекан $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	—2940,178 ± 0,340	—2940,198
<i>n</i> -гексадекан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	—3882,048 ± 0,580	—3882,078

Таблица 2 (продолжение)

Углеводороды	$\Delta H_{298,16}^0$ эксп.	$\Delta H_{298,16}^0$ рассч.
II. Алкены		
Этилен C_2H_4	—448,580±0,066	(—448,580)
Пропилен C_3H_6	—686,740±0,122	(—686,740)
1-бутен C_4H_8	—921,880±0,196	—922,210
Цис-2-бутен C_4H_8	—923,520±0,195	—924,900
Транс-2-бутен C_4H_8	—924,565±0,182	—924,900
Изобутен C_4H_8	—925,500±0,182	—924,900
Цис-2-пентен C_5H_{10}	—1159,230	—1160,370
2-метил-1-бутен C_5H_{10}	—1161,380±0,230	—1160,370
2-метил-2-бутен C_5H_{10}	—1162,870±0,220	—1163,060
2,3-диметил-2-бутен C_6H_{12}	—1398,150±0,280	—1401,220
1-пентен C_7H_{14}	—1628,670±0,440	—1628,620
III. Диены		
Пропадиен C_3H_4	—541,562±0,250	(—541,562)
1,2-бутадиен C_4H_6	—778,432±0,280	—779,732
1,3-бутадиен C_4H_6	—791,282±0,180	(—791,282)
1,3-пентадиен C_5H_8	—1029,802±0,260	—1029,442
1,4-пентадиен C_5H_8	—1023,022±0,260	—1023,452
1,5-гексадиен C_6H_{10}	—1259,132±0,500	—1258,922
IV. Алкилбензолы		
Бензол C_6H_6	—1050,646±0,120	{—1050,648)
Толуол C_7H_8	—1289,056±0,150	(—1289,056)
Этилбензол C_8H_{10}	—1524,426±0,200	—1524,526
o-ксиол C_8H_{10}	—1527,076±0,260	—1527,464
m-ксиол C_8H_{10}	—1527,426±0,180	—1527,464
n-ксиол C_8H_{10}	—1527,256±0,240	—1527,464
n-пропилбензол C_9H_{12}	—1760,216±0,200	—1759,996
o-метилэтилбензол C_9H_{12}	—1761,796±0,280	—1762,934
m-метилэтилбензол C_9H_{12}	—1762,546±0,290	—1762,934
n-метилэтилбензол C_9H_{12}	—1762,866±0,350	—1762,934
1,2,3- trimethylbenzol C_9H_{12}	—1764,376±0,300	—1765,872
1,2,4- trimethylbenzol C_9H_{12}	—1765,416±0,270	—1765,872
1,3,5- trimethylbenzol C_9H_{12}	—1765,926±0,340	—1765,872
n-бутилбензол $C_{10}H_{14}$	—1995,926±0,310	—1995,466
Пентаметилбензол $C_{11}H_{16}$	—2239,346	—2242,687
Гексаметилбензол $C_{12}H_{18}$	—2475,036	—2481,097
V. Ароматические углеводороды **		
Нафталин $C_{10}H_8$	—1644,572	—1645,749
Антрацен $C_{14}H_{10}$	—2239,028	—2240,850
Фенантрен $C_{14}H_{10}$	—2250,186	—2241,859
Графит С	—126,362	—123,452+ + $\Delta H_{298,16}^0$
β-метилнафталин $C_{11}H_{10}$	—1886,622	—1884,157
Дифенил $C_{12}H_{10}$	—1993,434	(—1993,434)
Дифенилметан $C_{13}H_{12}$	—2225,344	—2228,084
1,2-дифенилэтан $C_{14}H_{14}$	—2466,484	—2463,554
VI. Ароматические углеводороды ***		
Флуорен	—2119,857	—2121,302
Дигидроантрацен	—2353,866	—2354,872
Аценафтэн	—1995,043	—2008,007
1,2-дифенилэтан	—2463,961	—2463,554
Хризен	—2839,922	—2837,969
Пирен	—2490,099	—2487,753
Периллен	—3076,750	—3084,869
Транс-1,2-дифенилэтлен	—2339,266	—2336,196
α, α-динафтил	—3188,245	—3183,636

Таблица 2 (продолжение)

Углеводороды	$\Delta H^0_{298,16}$ эксп.	$\Delta H^0_{298,16}$ рассч.
1,3,5-трифенилбензол	—3887,391	—3879,850
Трифенилметан	—3156,226	—3167,112
Тетрафенилметан	—4101,000	—4106,140
Стирол	—1392,388	(—1392,388)
2-фенил-1-пропен	—1631,148	—1630,548
Цис-1-фенил-1-пропен	—1630,148	—1630,548
<i>o</i> -метилстирол	—1629,848	—1630,796
<i>m</i> -метилстирол	—1630,548	—1630,796
<i>p</i> -метилстирол	—1630,748	—1630,796

* Приведенные в табл. 2 значения $\Delta H^0_{298,16}$, полученные из экспериментальных измерений, основываются на сводках (1, 2) с учетом некоторых новых литературных данных.

** Значения $\Delta H^0_{298,16}$ пересчитаны нами по литературным данным для теплот горения и теплот испарения и сублимации.

*** Значения $\Delta H^0_{298,16}$ пересчитаны нами по литературным данным по теплотам сгорания, приведенным в сводке (2), или по теплотам образования из элементов по данным (3).

Примечания к V и VI. 1) Значения энергии связи СС в графите и энергии связи СС промежуточного типа (связь 10—1 в нафталине и аналогичные в других углеводородах), приведенные в табл. 1, выбраны таким образом, чтобы совпадение в среднем рассчитанных и экспериментальных значений $\Delta H^0_{298,16}$ для всех конденсированных многоядерных углеводородов, приведенных в V и VI, было возможно лучшим. 2) $\Delta H^0_{298,16}$ — энергия связи слоев в решетке графита — при принятом значении энергии связи СС в графите получается равной 2,910 ккал.

Примечание к VI. Значения $\Delta H^0_{298,16}$ для флуорена, динафтила, 1,3,5-трифенилбензола вычислялись с использованием энергии связи $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ из дифенила, значение $\Delta H^0_{298,16}$ для стильтбена рассчитано с использованием энергии связи $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \end{array}$, вычисленной из стирола.

Рассчитанные значения $\Delta H^0_{298,16}$, поставленные в скобках в табл. 2, относятся к тем углеводородам, экспериментальные значения $\Delta H^0_{298,16}$ которых были использованы для определения энергий связей отдельных типов, приведенных в табл. 1.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 А. В. Фрост, Сборн. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. М. Д. Тиличеева, в. 1, 1946. 2 В. В. Коробов и А. В. Фрост, Сборн. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, дополнения к № 1 и № 2, 1950. 3 F. Klages, Ber., 82, 358 (1949). 4 J. E. Kilpatrick et al., Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 42, No. 3 (1949).