

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 образования 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 (СС) в молекулах углеводородов.

Таблица 1

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

\* Связь типа связи 10—1 в нафталине.

\*\* Связь типа связи СС в графите.

Примечания. 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  $\Delta H_{298,16}^0$  (субл.) = 171,698 ккал / моль, отметим, что выбор значения  $\Delta H^0$  (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, обязанные 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, обязанные пространственным отличиям (цис — транс, орто, мета, пара и другие изомеры) и стерическим препятствиям, имеющим место в ряде молекул и выражающим меру изменения энергетических характеристик связей СС, обязанного взаимным влиянием 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	$\Delta H_{298,16}^0$ эксп.	$\Delta H_{298,16}^0$ рассч.
I. <i>n</i> -алканы		
Метан $\text{CH}_4$ . . . . .	—352,607±0,075	—350,028
Этан $\text{C}_2\text{H}_6$ . . . . .	—585,518±0,116	—585,498
<i>n</i> -пропан $\text{C}_3\text{H}_8$ . . . . .	—820,618±0,142	—820,968
<i>n</i> -бутан $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . . . . .	—1056,148±0,179	—1056,438
<i>n</i> -пентан $\text{C}_5\text{H}_{12}$ . . . . .	—1291,878±0,160	—1291,908
<i>n</i> -гексан $\text{C}_6\text{H}_{14}$ . . . . .	—1527,378±0,190	—1527,378
<i>n</i> -гептан $\text{C}_7\text{H}_{16}$ . . . . .	—1762,848±0,190	(—1762,848)
<i>n</i> -октан $\text{C}_8\text{H}_{18}$ . . . . .	—1998,318±0,200	(—1998,318)
<i>n</i> -нонан $\text{C}_9\text{H}_{20}$ . . . . .	—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	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ эксп.	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ расч.
II. Алкены		
Этилен $C_2H_4$ . . . . .	-448,580 $\pm$ 0,066	(-448,580)
Пропилен $C_3H_6$ . . . . .	-686,740 $\pm$ 0,122	(-686,740)
1-бутен $C_4H_8$ . . . . .	-921,880 $\pm$ 0,196	-922,210
Цис-2-бутен $C_4H_8$ . . . . .	-923,520 $\pm$ 0,195	-924,900
Транс-2-бутен $C_4H_8$ . . . . .	-924,565 $\pm$ 0,182	-924,900
Изобутен $C_4H_8$ . . . . .	-925,500 $\pm$ 0,182	-924,900
Цис-2-пентен $C_5H_{10}$ . . . . .	-1159,230	-1160,370
2-метил-1-бутен $C_5H_{10}$ . . . . .	-1161,380 $\pm$ 0,230	-1160,370
2-метил-2-бутен $C_5H_{10}$ . . . . .	-1162,870 $\pm$ 0,220	-1163,060
2,3-диметил-2-бутен $C_6H_{12}$ . . . . .	-1398,150 $\pm$ 0,280	-1401,220
1-пентен $C_5H_{10}$ . . . . .	-1628,670 $\pm$ 0,440	-1628,620
III. Диены		
Пропадиен $C_3H_4$ . . . . .	-541,562 $\pm$ 0,250	(-541,562)
1,2-бутадиен $C_4H_6$ . . . . .	-778,432 $\pm$ 0,280	-779,732
1,3-бутадиен $C_4H_6$ . . . . .	-791,282 $\pm$ 0,180	(-791,282)
1,3-пентадиен $C_5H_8$ . . . . .	-1029,802 $\pm$ 0,260	-1029,442
1,4-пентадиен $C_5H_8$ . . . . .	-1023,022 $\pm$ 0,260	-1023,452
1,5-гексадиен $C_6H_{10}$ . . . . .	-1259,132 $\pm$ 0,500	-1258,922
IV. Алкилбензолы		
Бензол $C_6H_6$ . . . . .	-1050,646 $\pm$ 0,120	(-1050,648)
Толуол $C_7H_8$ . . . . .	-1289,056 $\pm$ 0,150	(-1289,056)
Этилбензол $C_8H_{10}$ . . . . .	-1524,426 $\pm$ 0,200	-1524,526
о-ксилол $C_8H_{10}$ . . . . .	-1527,076 $\pm$ 0,260	-1527,464
м-ксилол $C_8H_{10}$ . . . . .	-1527,426 $\pm$ 0,180	-1527,464
п-ксилол $C_8H_{10}$ . . . . .	-1527,256 $\pm$ 0,240	-1527,464
н-пропилбензол $C_9H_{12}$ . . . . .	-1760,216 $\pm$ 0,200	-1759,996
о-метилэтилбензол $C_9H_{12}$ . . . . .	-1761,796 $\pm$ 0,280	-1762,934
м-метилэтилбензол $C_9H_{12}$ . . . . .	-1762,546 $\pm$ 0,290	-1762,934
п-метилэтилбензол $C_9H_{12}$ . . . . .	-1762,866 $\pm$ 0,350	-1762,934
1,2,3-триметилбензол $C_9H_{12}$ . . . . .	-1764,376 $\pm$ 0,300	-1765,872
1,2,4-триметилбензол $C_9H_{12}$ . . . . .	-1765,416 $\pm$ 0,270	-1765,872
1,3,5-триметилбензол $C_9H_{12}$ . . . . .	-1765,926 $\pm$ 0,340	-1765,872
н-бутилбензол $C_{10}H_{14}$ . . . . .	-1995,926 $\pm$ 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+
		+ $\Delta H'_{298,16}$
$\beta$ -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
Аценафтен . . . . .	-1995,043	-2008,007
1,2-дифенилэтан . . . . .	-2463,961	-2463,554
Хризен . . . . .	-2839,922	-2837,969
Пирен . . . . .	-2490,099	-2487,753
Перилен . . . . .	-3076,750	-3084,869
Транс-1,2-дифенилэтилен . . . . .	-2339,266	-2336,196
$\alpha$ , $\alpha$ -динафтил . . . . .	-3188,245	-3183,636

Таблица 2 (продолжение)

Углеводороды	$\Delta H_{298,16}^0$ эксп.	$\Delta H_{298,16}^0$ расч.
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  $\Delta H_{298,66}^0$ , полученные из экспериментальных измерений, основываются на сводках (1, 2) с учетом некоторых новых литературных данных.

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

\*\*\* Значения  $\Delta H_{298,16}^0$  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  $\text{C—C}$  в графите и энергии связи  $\text{C—C}$  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  $\Delta H_{298,16}^0$  для всех конденсированных многоядерных углеводородов, приведенных в V и VI, было возможно лучшим. 2)  $\Delta H_{298,16}^0$  — энергия связи слоев в решетке графита — при принятом значении энергии связи  $\text{C—C}$  в графите получается равной 2,910 ккал.

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

Рассчитанные значения  $\Delta H_{298,16}^0$  поставленные в скобках в табл. 2, относятся к тем углеводородам, экспериментальные значения  $\Delta H_{298,16}^0$  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

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