Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. ТАТЕВСКИЙ

ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ АТОМОВ И МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ В МОЛЕКУЛАХ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 19 X 1954)

В работах ([1-3]) мы ввели представление о том, что четырехвалентный атом углерода в молекулах органических соединений может существовать в следующих трехвалентных состояниях:

1. Валентное состояние, в котором атом углерода осуществляет четыре ординарные связи с четырьмя другими атомами (тетраэдрическая система валентностей).

2. Валентное состояние, в котором атом углерода осуществляет две ординарные и одну двойную или одну ординарную и две «полуторные» связи с тремя другими атомами (плоская система валентностей).

3. Валентное состояние, в котором атом углерода осуществляет одну ординарную и одну тройную или две двойные связи с двумя другими атомами (линейная система валентностей).

В зависимости от валентного состояния атома углерода все химические связи углерод — галоид в галоидопроизводных можно разбить на три типа:

1. Тип $-\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{C}}-X$. 2. Тип $-\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{C}}-X$, $\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{C}}-X$. 3. Тип $\equiv C-X$.

Представляет интерес выяснить вопрос о том, в какой мере постоянны физико-химические характеристики и, в частности, межатомные расстояния C — X для связей каждого из трех типов. Данные по межатомным расстояниям для связей C — X (X = Cl, Br, J) каждого из трех типов приведены в табл. 1, основанной на сводке ([4]). Некоторые очень старые данные, приведенные в этой сводке и являющиеся явно ошибочными или весьма сомнительными, опущены.

На основании табл. 1 можно придти к следующим выводам:

1. В большом числе изученных галоидопроизводных межатомные расстояния C — X при данном X остаются приблизительно постоянными для связей, принадлежащих к одному типу.

2. Значение межатомных расстояний C — X при данном X различны для связей различных типов.

Приведенные данные показывают, что каждый тип связи C — X характеризуется определенным межатомным расстоянием. Влияние атомов, непосредственно не участвующих в образовании данной химической связи, сказывается в том, что приводит к некоторым колебаниям в значении межатомного расстояния для различных соединений вокруг среднего значения, характерного для связей данного типа.

На рис. 1 приведены графики изменения средних расстояний C — X для связей рассмотренных типов. Если проведенный анализ

этого вопроса является верным и зависимость межатомного расстояния от типа связи такова, как она изображена графически на рис. 1, то не измеренное расстояние для связи $\equiv C - F$ должно быть равным

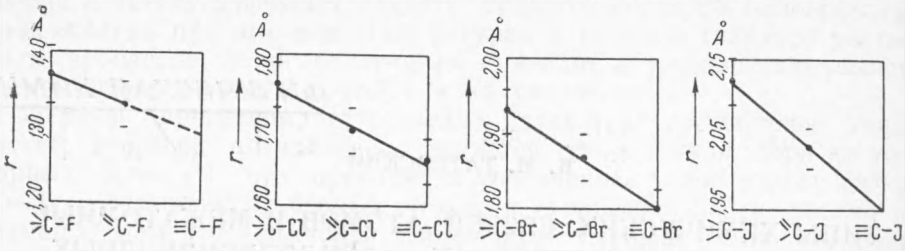


Рис. 1. Точки — значения r в Å; черточки показывают интервал ошибок значений

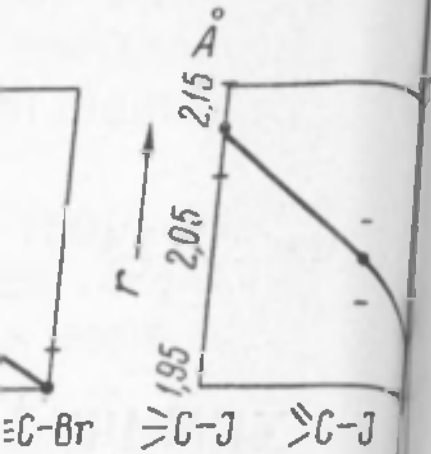
приблизительно 1,30 Å. Экспериментальная проверка этого значения, вытекающего из найденных закономерностей, будет являться одним из критериев их правильности.

Поступило
17 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. М. Татевский, ДАН, **74**, № 2, 287 (1950). [2] В. М. Татевский, Вестн. Моск. унив., № 10 (1950). [3] В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, 1953. [4] B. P. Allen, L. F. Sutton, Acta Crist., **3**, 46 (1950). [5] H. de Laszlo, Nature, **135**, 474 (1935); Trans. Farad. Soc., **30**, 825 (1934).

ь межатомного
графически
-F должно быть



тервал ошибок зна

ерка этого зна
дет являться

Посту
17 IX 1

В. М. Татев
Химическое ст
их свойствах,
de Laszlo,

Таблица 1

№№ пп.	Соединение	Расстояние C—X в Å: эксперимент. по (4)	Расстояние C—X в Å: принято в настоящ. работе	№№ пп.	Соединение	Расстояние C—X в Å: эксперимент. по (4)	Расстояние C—X в Å: принято в настоящ. работе
	$>C-F$						
	$CBrF_3$	1,44±0,06	1,44	11	CF_3-CF_3	1,35	1,35
	CCl_2F_2	1,35±0,03	1,35	12	CF_3-COOH	1,36±0,05	1,36
	CCl_3F	1,40±0,04 1,44±0,04	1,42	13	CH_3-CClF_2	1,37±0,03	1,37
	CF_4	1,36±0,02	1,36	14	CH_3-CCl_2F	1,40±0,03	1,40
	$CHClF_2$	1,36±0,03	1,36	15	CH_3-CF_3	1,33±0,03 1,36±0,02 1,33	1,34
	$CHCl_2F$	1,41±0,03	1,41	16	$C_4H_2F_6O$ (трифторуксусная кислота, димер)	1,36±0,03	1,36
	CHF_3	1,35±0,03 1,34±0,02 1,322	1,34	17	C_5F_{10} (декафторциклопентан)	1,38	1,38
	CH_2ClF	1,40±0,03	1,40				
	CH_2F_2	1,36±0,02 1,32±0,02	1,34			Среднее	1,37±0,04
	CH_3F	1,42±0,02 1,39 1,384	1,39				
	$\geqslant C-F$, $\gtrsim C-F$						
1	$C_6H_4F_2$	1,35±0,03	1,35	2	C_6H_5F	1,34±0,04 1,31±0,03	1,32
						Среднее	1,33±0,03
	$>C-Cl$						
1	CBr_2Cl_2	1,75	1,75	15	CH_3-CCl_2F	1,78±0,03	1,78
2	$CBrCl_3$	1,76	1,76	16	CH_3-CCl_3	1,76±0,02	1,76
3	CCl_2F_2	1,74	1,74	17	$CHCl_2-CH_2Cl$	1,75±0,03 1,77	1,76
4	CCl_3F	1,76±0,02 1,76±0,02	1,76	18	CH_2Br-CH_2Cl	1,75±0,02	1,75
5	CCl_4	1,755±0,005 1,77 1,76 1,761 1,77±0,02 1,765±0,015 1,75	1,76	19	CH_2Cl-CH_2Cl	1,76±0,02	1,76
6	$CHClF_2$	1,73±0,03	1,73	20	C_2H_5Cl	1,81±0,10* 1,76±0,02 1,77±0,01	1,77
7	$CHCl_2F$	1,73±0,04	1,73	21	CH_2Cl-CH_2OH	1,76	1,76
8	$CHCl_3$	1,77±0,02 1,81*	1,77	22	$CH\equiv C-CH_2Cl$	1,82±0,02*	
9	CH_2ClF	1,76±0,02	1,76	23	CCl_2-CH_2 CH_2	1,76±0,02	1,76
10	CH_2Cl_2	1,77±0,02	1,77	24	CH_2 $CHCl-CH_2$ CH_2	1,76±0,02	1,76
11	CH_3Cl	1,77±0,02 1,77±0,01 1,779	1,77	25	$CH_3-CCl_2-CH_3$	1,78±0,02	1,78
12	CCl_3-CCl_3	1,770	1,77	26	$(CH_3)_2CHCl$	1,75±0,02	1,75
13	CH_2Cl_2 $CHCl_2$	1,77	1,77	27	$(CH_3)_3Cl$	1,78±0,03	1,78
14	CH_3-CClF_2	1,77±0,03	1,77	28	$(CH_3)_3-Si-CH_2Cl$	1,73±0,03	1,73
				29	$C(CH_2Cl)_4$	1,76	1,76
				30	$(CH_3)_3C-CH_2Cl$	1,74±0,03	1,74
				31	$C_6H_6Cl_6$ (гексахлорциклогексан)	1,76	1,76
				32	$C_6H_{10}Cl_2$ (1,4-дихлорциклогексан)	1,79 1,76	1,77
				33	$C_6H_{11}Cl$ (хлорциклогексан)	1,76±0,02	1,76
						Среднее	1,76±0,03
	$\geqslant C-Cl$, $\gtrsim C-Cl$						
1	$COCl-COCl$	1,72±0,03	1,72	11	$C_6H_2Cl_4$(1, 2, 4, 5)	1,72±0,04	1,72
2	$CCl_2=CCl_2$	1,73±0,02 1,71±0,02	1,72	12	$C_6O_2Cl_4$ (тетрахлоргидрохинон)	1,70	1,70
3	$CCl_2=CHCl$	1,71±0,03 1,72±0,03	1,72	13	$C_6H_3Cl_3$(1, 3, 5)	1,69±0,03	1,69
4	$CCl_2=CH_2$	1,69±0,02	1,69	14	о-$C_6H_4Cl_2$	1,71±0,03	1,71
5	$CHCl=CHCl$ (цис)	1,67±0,02	1,67	15	м-$C_6H_4Cl_2$	1,69±0,03	1,69
6	$CHCl=CHCl$ (транс)	1,69±0,03	1,69	16	п-$C_6H_4Cl_2$	1,69±0,03	1,69
7	$CH_2=CHCl$	1,69±0,02	1,69	17	C_6H_5Cl	1,69±0,03	1,69
8	CH_3COCl	1,82±0,10*		18	$COCl_2$	1,65±0,03* 1,68±0,02 1,74±0,02	1,71
9	$COCl-OCH_3$	1,74±0,02	1,74	19	$CSCl_2$	1,70±0,02	1,70
10	$(CH_3)_2C=CHCl$	1,72±0,02	1,72			Среднее	1,70±0,03
	$\equiv C-Cl$						
1	$CCl\equiv CCl$	1,640	1,64	3	$N\equiv C-Cl$	1,67±0,02 1,629	1,65
2	$HC\equiv CCl$	1,68±0,04	1,68			Среднее	1,66±0,03
	$>C-Br$						
1	$CBrCl_3$	2,01*		13	$CH_2Br-CH=CH_2$	1,95±0,02	1,95
2	CBr_2Cl_2	1,93	1,93	14	$C_3H_6Br_2$ (пропиленбромид)	1,92±0,02	1,92
3	CBr_3F	1,91±0,04	1,91	15	C_3H_7Br	1,91±0,03	1,91
4	CBr_4	1,93±0,03 1,91±0,02 1,93 1,93±0,02 1,94±0,02 1,942±0,003	1,93	16	$C_4H_6Br_4$ (1, 2, 3, 4-тетрабромбутан)	1,94	1,94
5	$CHBr_3$	2,03*		17	C_4H_9Br (трет-бутилбромид)	1,92±0,03	1,92
6	CH_2Br_2	1,91±0,03 1,91±0,02	1,91	18	$C_5H_8Br_4$ (тетрабромпентаэритритол)	1,93	1,93
7	CH_3Br	2,06±0,05* 1,91±0,06 1,936	1,94	19	$C_6H_8Br_4$ (1, 2, 4, 5-тетрабромциклогексан)	1,93	1,93
8	$CHBr_2-CHBr_2$	1,941	1,94	20	$C_6H_{10}Br_2$ (1,3-дибромциклогексан)	1,93	1,93
9	$CHBr_2-CH_2Br$	1,941	1,94	21	$C_6H_{10}Br_2$ (1,4-дибромциклогексан)	1,93	1,93
10	CH_2Cl-CH_2Br	1,90±0,02	1,90				
11	CH_2Br-CH_2Br	1,92±0,02 1,941	1,93				
12	C_2H_5Br	2,02±0,07* 1,91±0,02	1,91			Среднее	1,93±0,03
	$\geqslant C-Br$, $\gtrsim C-Br$						
1	$CBr_2=CBr_2$	1,91±0,05	1,91	8	$C_6H_4Br_2$ (о-дибромбензол)	1,89	1,89
2	$CHBr=CBr_2$	2,05±0,08*		9	$C_6H_4Br_2$ (п-дибромбензол)	1,88±0,02	1,88
3	$CHBr-CHBr$ (цис)	2,05±0,08*		10	$C_8H_8Br_2$ (4,5-дибром-о-ксилол)	1,88±0,02	1,88
4	$CHBr=CHBr$ (транс)	1,91±0,05 1,86±0,04	1,86				
5	$CH_2=CHBr$	1,86±0,04	1,86			Среднее	1,87±0,03
6	CH_3-COBr	2,06±0,10*					
7	$C_6H_3Br_3$ (1,3,5-трибромбензол)	1,84±0,02	1,84				
	$\equiv C-Br$						
1	$CBr\equiv CBr$	1,80±0,03	1,80	3	$N\equiv C-Br$	1,79±0,02 1,790	1,79
2	$HC\equiv CBr$	1,80±0,03	1,80			Среднее	1,80±0,003
	$>C-J$						
1	CHJ_3	2,12±0,03 2,12±0,04	2,12	6	$C_5H_8J_4$ (тетраиодпентаэритритол)	2,10	2,10
2	CH_2J_2	2,28±0,05* 2,12±0,04	2,12	7	$C_6H_{10}J_2$ (1,3-дииодциклогексан)	2,12	2,12
3	CH_3J	2,28±0,05* 2,132	2,13	8	$C_6H_{10}J_2$ (1,4-дииодциклогексан	2,12	2,12
4	C_2H_5J	2,32±0,05*					
5	$CH_2JCH=CH_2$	2,13±0,03	2,13			Среднее	2,12±0,03
	$\geqslant C-J$, $\gtrsim C-J$						
1	CCl_2-CJ_2	2,05	2,05	6	$C_6H_3J_3$ (1,3,5-трииодбензол)	2,05	2,05
2	$CHJ=CHJ$	2,03±0,04 2,05	2,04	7	$C_6H_4J_2$ (о-дииодбензол)	2,00±0,10	2,00
3	$CHJ-CHJ$ (транс)	2,03±0,04 2,05	2,04	8	$C_6H_4J_2$ (м-дииодбензол)	2,00±0,10	2,00
4	$CH_2=CHJ$	2,03±0,04	2,03				
5	$CJ_2=CJ_2$	2,10±0,05*				Среднее	2,03±0,03
	$\equiv C-J$						
	$JC\equiv CJ$	2,03±0,05**					

* Данные сомнительные, во внимание не приняты. ** Определено в старой работе Laszlo (5). Вероятно, это значение завышено (см. рис. 1), во внимание не принято.