

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

А. М. БУТЛЕРОВА

II. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЗАКОНОМЕРНОСТЬ В ЭНЕРГИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ

В. М. Татевский

Одна из очередных задач развития теории химического строения, по нашему мнению, состоит в том, чтобы, опираясь на основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова, пересмотреть, отправляясь от них, конкретный современный материал, подвергнуть его анализу и обобщению. Опираясь на основные положения теории химического строения и достижения химии и смежных дисциплин, конкретизировать общие положения теории химического строения, дополнить их новыми положениями и закономерностями, уточняющими картину строения химических соединений, позволяющими проникнуть в их строение глубже, чем это было возможно во времена А. М. Бутлерова.

Не вдаваясь здесь в подробный анализ современного конкретного физико-химического материала, попытаемся сформулировать одно из положений, которое является результатом такого анализа и, по нашему мнению, должно быть положено в основу одного из направлений дальнейшего развития теории А. М. Бутлерова. Во времена А. М. Бутлерова сведения о химических связях атомов в молекуле и свойствах молекулы в целом были сравнительно невелики. Не было достаточно данных о геометрической конфигурации молекул, расположении отдельных атомов в молекуле и величине межатомных расстояний, не было достаточно данных об энергетических, упругих, электрических и других свойствах молекул и отдельных химических связей. Это приводило к тому, что в основу качественной характеристики химической связи между двумя атомами в молекуле могли быть положены только два фактора: с одной стороны, химическая индивидуальность связанных атомов, т. е. принадлежность каждого из них определенному элементу; с другой стороны, кратность химической связи.

С точки зрения этих характеристик химической связи все обычные связи, например связи углерод — углерод $C-C$ или связи углерод — водород $C-H$, в различных молекулах оказывались одинаковыми. Правда, химики давно заметили отличия в поведении связей $C-C$ и $C-H$ в химических реакциях в зависимости от ряда особенностей строения соответствующих молекул. Однако эти факты до сих пор остались не использованными в достаточной мере для уточнения основных положений теории химического строения.

С развитием физико-химических методов исследования оказалось возможным охарактеризовать свойства связей $C-C$ и $C-H$ в различных молекулах более полно. В частности, оказалось возможным определить различия в межатомных расстояниях в энергиях связей $C-C$ в разных молекулах (см. ниже).

К аналогичным результатам приводит анализ данных по межатомным расстояниям и упругим постоянным связей $C-C$ и $C-H$.

При этом анализ показывает, что изменения в свойствах связей $C-C$ и $C-H$ в широком классе молекул не являются непрерывными, а происходят скачками от одних соединений к другим, что изменения эти затрагивают, как правило, все указанные выше характеристики этих связей.

Эти факты приводят к представлению о существовании нескольких типов связей $C-C$ и $C-H$, т. е. к введению в качестве новой характеристики химической связи помимо химической индивидуальности входящих в них атомов и кратности связи также понятие типа химической связи данной кратности между атомами данных элементов [1,2].

Представление о существовании ряда качественно специфичных типов химической связи данной кратности между атомами данных элементов, довольно устойчиво сохраняющих свои основные свойства независимо от состава остальной части молекул, позволяет привести в систему данные об изменении межатомных расстояний, энергии упругих постоянных и других величин, характеризующих молекулы углеводородов в целом и отдельные химические связи в этих молекулах.

Мы думаем, что указанное выше представление, являющееся результатом анализа конкретного физико-химического материала, должно составить первый этап одного из направлений дальнейшего развития теории химического строения.

Различия в типах связей между отдельными атомами в молекуле является выражением различий в движении валентных электронов атомов, участвующих в данной связи.

Изложенная выше точка зрения является, следовательно, не чем иным, как детализацией, расшифровкой еще одного фактора, определяющего химическое строение молекулы, — фактора, который в теории химического строения А. М. Бутлерова не был и не мог быть расшифрован из-за отсутствия в его время соответствующих экспериментальных данных и теоретических представлений. Однако этот фактор наряду со многими другими, которые, несомненно, будут найдены по мере дальнейшего развития идей Бутлерова, уже был охвачен его формулировкой, говорившей, что «химическое соединение представляет определенную зависимость движений атомов составных частей». Действительно, единственное уточнение, которое необходимо внести в эту формулировку с современной точки зрения, — это прибавить к словам «атомов» слова «ядер и электронов». При этом уточнении ясно, что различия во введенных выше типах связей, обязанные различиям в валентных состояниях атомов углерода, участвующих в связях, в конечном счете, являются различиями в движении валентных электронов связанных атомов.

Представление о различных типах связи приводит в систему сведения о качественной специфике отдельных химических связей, качественном различии между валентными связями, изображающимися в структурных формулах одним и тем же валентным штрихом (черточкой). Ясно, что изложенные выше точки зрения пригодны не только для объяснения уже известных фактов, но и для предсказания новых фактов.

Теплоты образования, упругие постоянные углеводородов

В предшествующей работе автора и сотрудников [3] было показано, что, основываясь на представлении о существовании в молекулах углеводородов ряда типов связей CC и CH , сохраняющих в основном свои свойства при переходе от одной молекулы к другой, можно построить аддитивную схему для теплот образования углеводородов, отображающую в основном экспериментальные данные по теплотам образования углеводородов различных классов. Однако для отображения ряда тонких различий в теплотах образования углеводородов, например различий, связанных со структурной изомерией аддитивной схемы, построенной на представлении о типах связей CC и CH , недостаточно.

Это обстоятельство связано с тем, что фактически связи CC и CH одного и того же типа не могут быть полностью тождественными в разных молекулах. Так, например, различия в теплотах образования нормальных и разветвленных парафинов ясно показывают, что свойства связи CC , а также связи CH зависят от того, входят ли в состав этой связи первичные, вторичные, третичные или четвертичные атомы углерода*.

Нами была построена аддитивная схема для теплот образования углеводородов различных классов — алканов (парафинов), алкенов (олефинов), алкинов (ацетиленов), диенов, алкилбензолов, конденсированных ароматических многоядерных углеводородов, основанная на представлении о типах и подтипах связей CC и CH .

Поясним представление о подтипах связей CC и CH на примере алканов.

В связях $\text{>C—C<} \text{ алканов каждый из двух атомов C может быть первичным, вторичным, третичным или четвертичным. В зависимости от того, каковы оба атома C}$

Таблица 1

Подтипы связей >C—C<			
Первый атом C	Второй атом C	Число связей данного подтипа	Обозначение для теплотосодержания связи
Первичный	Первичный	n_{11}	$\Delta H^\circ_{C_1-C_1}$
»	Вторичный	n_{12}	$\Delta H^\circ_{C_1-C_2}$
»	Третичный	n_{13}	$\Delta H^\circ_{C_1-C_3}$
»	Четвертичный	n_{14}	$\Delta H^\circ_{C_1-C_4}$
Вторичный	Вторичный	n_{22}	$\Delta H^\circ_{C_2-C_2}$
»	Третичный	n_{23}	$\Delta H^\circ_{C_2-C_3}$
»	Четвертичный	n_{24}	$\Delta H^\circ_{C_2-C_4}$
Третичный	Третичный	n_{33}	$\Delta H^\circ_{C_3-C_3}$
»	Четвертичный	n_{34}	$\Delta H^\circ_{C_3-C_4}$
Четвертичный	»	n_{44}	$\Delta H^\circ_{C_4-C_4}$

* В связях $C—H$ атом C, естественно, четвертичным быть не может.

в связи SS типа $\text{>C} - \text{C}<$, придем к следующим подтипам связи SS типа $\text{>C} - \text{C}<$ (табл. 1).

Аналогично по тому же признаку мы определяем подтипы связей CH типа $\text{C} - \text{H}$ (табл. 2).

Таблица 2

Подтипы связей $\text{>C} - \text{H}$ в алканах
(исключая метан)

Атом углерода	Число связей данного подтипа	Обозначение для теплотосодер- жания связи
Первичный	n_1	$\Delta H^\circ_{\text{C}_1-\text{H}}$
Вторичный	n_2	$\Delta H^\circ_{\text{C}_2-\text{H}}$
Третичный	n_3	$\Delta H^\circ_{\text{C}_3-\text{H}}$

Результаты построения аддитивной схемы, основанной на представлениях о типах и подтипах связей SS и CH , по методу, указанному выше, иллюстрируются табл. 3—9, в которых во втором столбце приведены значения теплот образования углеводородов из атомов, вычисленные из экспериментальных данных (т. е. те величины, которые обычно называют экспериментальными значениями теплот образования), а в последнем столбце — значения теплот образования, вычисленные по аддитивной схеме (методику расчета для алканов [4]).

Табл. 3—9 показывают, что представление о неаддитивности теплот образования углеводородов является ошибочным.

Аддитивная схема, построенная на введенных выше представлениях о типах и подтипах связей SS и CH , позволяет рассчитать теплоты образования большого числа углеводородов, в том числе таких, для которых нет экспериментальных данных, с точностью, близкой к точности экспериментальных определений. Это обстоятельство делает выдвинутые нами точки зрения практически важными, так как экспериментальные определения теплот образования углеводородов далеко не просты и требуют больших материальных затрат.

В кратком изложении мы не можем остановиться на других подтверждениях наших представлений *. Укажем только одно из них. Упругие постоянные (коэффициенты упругости) для разных типов и подтипов связи оказываются различными, что подтверждает качественную специфичность введенных типов и подтипов связей (табл. 10).

Таким образом наши представления позволяют не только объяснить закономерности в изменении ряда величин для углеводородов, но и вычислять эти величины для большого числа углеводородов, опираясь на экспериментальные данные для небольшого числа углеводородов.

Строение многоядерных конденсированных ароматических углеводородов
и аддитивность «полных обменных» энергий

Об «эргии резонанса»

Вопрос о химическом строении ароматических углеводородов является одним из важных вопросов теории строения органических соединений. До последнего времени в литературе было распространено представление, согласно которому энергия образования бензола и других ароматических углеводородов будто бы не укладывается в аддитивную схему. Это представление широко использовалось, например, сторонниками так называемой «теории резонанса».

Идеалистическая сущность, лженаучность теории резонанса вскрыты в ряде дискуссий и работ в 1949—1950 гг.**

* Соответствующие результаты в развернутом виде будут опубликованы позднее.

** Критика «теории резонанса» содержится также в книге Г. В. Челинцева «Очерки по теории органической химии», 1949 г. Однако в этой книге автор приходит к неверному выводу о том, что основным методологическим пороком «теории резонанса» является ее механистический характер, что в «теории резонанса» выражено механистическое воззрение в химии (стр. 83), «дан опыт оформления механистической теории в химии» (стр. 85), осуществлено сведение химии к механике (стр. 83), «сведение химических отношений и движения к механическим отношениям и движению» (стр. 85).

Основной методологический порок этой теории — ее идеалистический, махистский характер не вскрыт Г. В. Челинцевым, который характеризует теорию резонанса как «механическую» теорию (стр. 85).

Таблица 3

Теплоты образования алканов в газообразном состоянии из атомов по экспериментальным данным и рассчитанные по аддитивной схеме *

$T = 298,16^\circ\text{K}$

Углеводород	$\Delta H^\circ_{298,16}$ (ат), рассчитанное по данным сводки [5]	$\Delta H^\circ_{298,16}$ (ат), рассчитанное по аддитивной схеме
Метан	$-352,607 \pm 0,075$	($-352,607$)
Этан	$-585,494 \pm 0,116$	($-585,494$)
Пропан	$-820,618 \pm 0,142$	$-820,836$
н.-Бутан	$-1056,150 \pm 0,179$	$-1056,318$
2-Метилпропан	$-1057,790 \pm 0,164$	$-1058,60$
н.-Пентан	$-1291,88 \pm 0,160$	$-1291,80$
2-Метилбутан	$-1293,80 \pm 0,200$	$-1293,47$
2,2-Диметилпропан	$-1296,55 \pm 0,250$	$-1297,00$
н.-Гексан	$-1527,38 \pm 0,190$	$-1527,28$
2-Метилпентан	$-1529,08 \pm 0,250$	$-1528,95$
3-Метилпентан	$-1528,44 \pm 0,230$	$-1528,34$
2,2-Диметилбутан	$-1531,77 \pm 0,230$	$-1531,39$
2,3-Диметилбутан	$-1529,91 \pm 0,240$	$-1529,70$
н.-Гептан	$-1762,85 \pm 0,190$	$-1762,76$
2-Метилгексан	$-1764,56 \pm 0,300$	$-1764,43$
3-Метилгексан	$-1763,92 \pm 0,300$	$-1763,83$
3-Этилпентан	$-1763,30 \pm 0,280$	$-1763,22$
2,2-Диметилпентан	$-1767,25 \pm 0,320$	$-1766,28$
2,3-Диметилпентан	$-1765,58 \pm 0,300$	$-1764,57$
2,4-Диметилпентан	$-1766,26 \pm 0,230$	$-1766,11$
3,3-Диметилпентан	$-1766,13 \pm 0,220$	$-1765,79$
2,2,3-Триметилбутан	$-1766,92 \pm 0,270$	$-1766,48$
н.-Октан	$-1998,32 \pm 0,200$	$-1998,25$
2-Метилгептан	$-2000,00 \pm 0,310$	$-1999,92$
3-Метилгептан	$-1999,34 \pm 0,270$	$-1999,31$
4-Метилгептан	$-1999,20 \pm 0,280$	$-1999,31$
3-Этилгексан	$-1998,90 \pm 0,260$	$-1998,70$
2,2-Диметилгексан	$-2002,21 \pm 0,240$	$-2002,36$
2,3-Диметилгексан	$-1999,63 \pm 0,360$	$-2000,05$
2,4-Диметилгексан	$-2000,94 \pm 0,270$	$-2000,98$
2,5-Диметилгексан	$-2001,71 \pm 0,360$	$-2001,59$
3,3-Диметилгексан	$-2001,11 \pm 0,260$	$-2001,27$
3,4-Диметилгексан	$-1999,41 \pm 0,370$	$-1999,44$
2-Метил-3-этилпентан	$-1998,98 \pm 0,310$	$-1999,44$
3-Метил-3-этилпентан	$-1999,88 \pm 0,300$	$-2000,18$
2,2,3-Триметилпентан	$-2001,11 \pm 0,360$	$-2001,35$
2,2,4-Триметилпентан	$-2002,07 \pm 0,320$	$-2004,03$
2,3,3-Триметилпентан	$-2000,23 \pm 0,330$	$-2000,87$
2,3,4-Триметилпентан	$-2000,47 \pm 0,400$	$-2000,80$
2,2,3,3-Тетраметилбутан	$-2002,49 \pm 0,460$	($-2002,49$)
н.-Нонан	$-2233,78 \pm 0,220$	$-2233,73$
н.-Декан	$-2469,25 \pm 0,260$	$-2469,21$
н.-Додекан	$-2940,18 \pm 0,340$	$-2940,17$
н.-Гексадекан	$-3882,05 \pm 0,530$	$-3882,10$
н.-Эйкозан	$-4823,91 \pm 0,740$	$-4824,03$

* Данные, приведенные в табл. 3 и 4, рассчитаны по методу автора Э. А. Мендерицким. В развернутом виде работа автора, В. В. Коробова и Э. А. Мендерицкого будет опубликована отдельно.

Совершенно несостоятельными являются также те специальные химические положения, от которых отправляется Г. В. Челинцев в своей критике химического содержания «теории резонанса».

Критический разбор книги Г. В. Челинцева и его позиции в вопросах теории строения молекул дан в работе О. А. Реутова [11].

Физические представления теории резонанса подвергнуты критике в статье Н. Д. Соколова [9]. Критике теории резонанса было посвящено несколько дискуссий: дискуссия в Московском университете 3.XI. 49 г. (см. [10], [11], [12]) в ИОНХ АН СССР

Таблица 4

Теплоты образования из атомов и из элементов нонанов в газообразном состоянии, рассчитанные по аддитивной схеме

Название углеводорода	$\Delta H^\circ_{298,16}(\text{ат})$	$\Delta H^\circ_{298,16}(\text{эл})$	$\Delta H^\circ(\text{ат})$	$\Delta H^\circ(\text{эл})$
н.-Нонан	-2233,73	-54,69	-2199,85	-41,96
2-Метиллоктан	-2235,40	-56,36	-2200,97	-43,07
3-Метиллоктан	-2234,79	-55,75	-2200,23	-42,33
4-Метиллоктан	-2234,79	-55,75	-2200,23	-42,33
3-Этилпентан	-2234,18	-55,15	-2199,49	-41,60
4-Этилпентан	-2234,18	-55,15	-2199,49	-41,60
2,2-Диметилгептан	-2237,84	-58,80	-2203,06	-45,17
2,3-Диметилгептан	-2235,53	-56,50	-2200,73	-42,73
2,4-Диметилгептан	-2236,46	-57,42	-2201,34	-43,45
2,5-Диметилгептан	-2236,46	-57,42	-2201,34	-43,45
2,6-Диметилгептан	-2237,07	-58,03	-2202,08	-44,17
3,3-Диметилгептан	-2236,75	-57,72	-2201,80	-43,91
3,4-Диметилгептан	-2234,92	-55,89	-2199,99	-42,09
3,5-Диметилгептан	-2235,85	-56,81	-2200,61	-42,81
4,4-Диметилгептан	-2236,75	-57,72	-2201,80	-43,91
2-Метил-3-этилгексан	-2234,92	-55,89	-2199,99	-42,09
3-Метил-3-этилгексан	-2235,67	-56,63	-2200,55	-42,65
2-Метил-4-этилгексан	-2235,85	-56,81	-2200,61	-42,81
3-Метил-4-этилгексан	-2234,32	-55,28	-2199,25	-41,36
2,2,3-Триметилгексан	-2236,83	-57,79	-2201,68	-43,79
2,2,4-Триметилгексан	-2238,90	-59,86	-2203,44	-45,54
2,2,5-Триметилгексан	-2239,51	-60,74	-2204,18	-46,28
2,3,3-Триметилгексан	-2236,35	-57,32	-2201,16	-43,27
2,3,4-Триметилгексан	-2235,67	-56,63	-2200,48	-42,59
2,3,5-Триметилгексан	-2237,20	-58,17	-2201,84	-43,95
3,3,4-Триметилгексан	-2235,75	-56,71	-2200,42	-42,53
3,3,5-Триметилгексан	-2238,42	-59,39	-2202,92	-45,02
3,3-Диэтилпентан	-2234,58	-55,54	-2199,29	-41,39
2,2-Диметил, 3-этилпентан	-2236,22	-57,19	-2200,94	-43,05
2,3-Диметил, 3-этилпентан	-2235,27	-56,23	-2199,90	-42,11
2,4-Диметил, 3-этилпентан	-2235,67	-56,63	-2200,48	-42,59
2,2,3,3-Тетраметилпентан	-2236,88	-57,85	-2201,43	-43,54
2,2,3,4-Тетраметилпентан	-2237,58	-58,54	-2202,18	-44,28
2,2,4,4-Тетраметилпентан	-2241,95	-62,92	-2206,27	-48,38
2,3,3,4-Тетраметилпентан	-2235,96	-56,92	-2200,52	-42,62

Примечание. В табл. 4 приведены значения теплот образования нонанов в газообразном состоянии из атомов и из элементов, рассчитанные по аддитивной схеме. Экспериментальные значения теплот образования для большинства газообразных нонанов не определены.

Однако вопрос об энергии образования ароматических углеводородов в этих дискуссиях и работах не был достаточно детально разобран, и четкий критический анализ несостоятельности представлений о существовании «энергии резонанса» для ароматических соединений не был дан. В работе автора и сотрудников [3] было показано, что представление о неаддитивности энергии образования бензола и других ароматических углеводородов является неверным, однако ряд важных сторон этого вопроса в указанной работе не был разобран. Ниже дается краткий анализ некоторых относящихся сюда вопросов.

Сторонники теории резонанса пытались доказать существование так называемой «экспериментальной энергии резонанса» для ароматических соединений при помощи следующего ложного приема:

25.XI. 49 г., в ИОХ АН СССР 3—7.II. 50 г. ([13], [14]), в Физико-химическом институте им. Карпова 11.V. 50 г. ([15]).

В связи с неясностью, которую вносит примечание на стр. 538 статьи Д. Н. Курсанова и соавторов [14], автор отмечает что статья В. М. Татевского и М. И. Шахпаронова [10] сдана в редакцию журнала «Вопросы философии» 28 ноября 1949 г., т. е. значительно раньше дискуссии в ИОХ АН СССР (3—7 февраля 1950 г.).

Таблица 5

Теплоты образования из атомов некоторых гексенов и диенов в газообразном состоянии, рассчитанные по данным сводки В. В. Коробова и А. В. Фроста [5] и по аддитивной схеме *

Углеводород	$\Delta H^\circ_{298,16}$ (ат), рассчитанное по данным сводки [5]	$\Delta H^\circ_{298,16}$ (ат), рассчитанное по аддитивной схеме
цис-2-Гексен	-1394,800±0,530	-1394,513
транс-2-Гексен	-1395,800±0,530	-1395,566
цис-3-Гексен	-1394,800±0,530	-1394,343
транс-3-Гексен	-1395,800±0,530	-1395,396
2-Метил-1-пентен	-1396,800±0,560	-1396,862
3-Метил-1-пентен	-1394,260±0,460	-1394,493
4-Метил-1-пентен	-1394,900±0,470	-1394,687
2-Метил-2-пентен	-1398,200±0,560	-1398,182
цис-3-Метил-2-пентен	-1397,560±0,550	-1398,750
транс-3-Метил-2-пентен	-1397,560±0,550	-1398,750
цис-4-Метил-2-пентен	-1396,500±0,560	-1396,599
транс-4-Метил-3-пентен	-1397,500±0,560	-1397,652
2-Этил-1-бутен	-1396,160±0,550	-1397,260
4-Метил-1-пентен	-1394,900±0,470	-1394,687
1,4-Пентадиен	1023,022	1023,268
1,5-Гексадиен	1259,132	1258,750

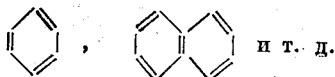
* Ни один из приведенных в табл. 5 углеводородов не был использован для вычисления постоянных аддитивной схемы. Эти постоянные были рассчитаны из теплот образования алкенов, не приведенных в табл. 4

Таблица 6

Теплоты образования алкинов в газообразном состоянии из атомов

Название алкина	$\Delta H^\circ_{298,16}$ (ат), рассчитанное по данным сводки [5]	$\Delta H^\circ_{298,16}$ (ат), рассчитанное по аддитивной схеме
Этин	-302,712±0,190	(-302,712)
Пропин	-543,122±0,207	(-543,122)
1-Бутин	-778,282±0,500	-778,411
1-Пентин	-1014,022±0,500	-1013,893
3-Метил-1-бутин	-1015,922±0,500	(-1015,922)
2-Бутин	-782,612±0,350	-782,522
2-Пентин	-1017,722±0,500	-1017,811
1-Гексин	-1249,512	-1249,375
1-Гептин	-1484,982	-1484,857
1-Октин	-1720,442	-1720,339
1-Нонин	-1955,912	-1955,821
1-Децин	-2191,372	-2191,303
1-Ундецин	-2426,842	-2426,785
1-Додецин	-2662,312	-2662,267
1-Тридецин	-2897,772	-2897,749
1-Тетрадецин	-3133,242	-3133,231
1-Пентадецин	-3368,702	-3368,713
1-Гексадецин	-3604,172	-3604,195
1-Гептадецин	-3839,642	-3839,677
1-Октадецин	-4075,102	-4075,159
1-Нонадецин	-4310,572	-4310,641
1-Эйкозин	-4546,032	-4546,123

1. Строение бензола и ароматических соединений изображалось сначала формулами с чередующимися ординарными и двойными связями например



(1)

Таблица 7

Теплоты образования газообразных алкилбензолов из атомов при $T=298,16^\circ \text{ К}$,

Углеводород	$\Delta H^\circ_{298,16}$ (ат), рассчитанное по данным сводки [5]	$\Delta H^\circ_{298,16}$ (ат), рассчитанное по аддитивной схеме
Бензол	$-1050,886 \pm 0,120$	($-1050,888$)
Толуол	$-1289,296 \pm 0,150$	$-1289,270$
Этилбензол	$-1524,666 \pm 0,200$	$-1524,854$
o-Ксилол	$-1527,246 \pm 0,260$	$-1526,883$
m-Ксилол	$-1527,666 \pm 0,180$	$-1527,652$
p-Ксилол	$-1527,496 \pm 0,240$	$-1527,652$
n-Пропилбензол	$-1760,456 \pm 0,200$	$-1760,336$
Изопропилбензол	$-1761,386 \pm 0,260$	$-1761,552$
1-Метил-2-этилбензол	$-1762,036 \pm 0,280$	$-1762,467$
1-Метил-3-этилбензол	$-1762,786 \pm 0,290$	$-1763,236$
1-Метил-4-этилбензол	$-1763,106 \pm 0,350$	$-1763,236$
1,2,3-Триметилбензол	$-1764,616 \pm 0,300$	$-1764,496$
1,2,4-Триметилбензол	$-1765,656 \pm 0,270$	$-1765,265$
1,3,5-Триметилбензол	$-1766,166 \pm 0,340$	$-1766,034$
n-Бутилбензол	$-1996,166 \pm 0,310$	$-1993,818$
Изобутилбензол	$-1998,016 \pm 0,340$	$-1997,489$
Вторичный-бутилбензол	$-1997,036 \pm 0,330$	$-1996,425$
Третичный-бутилбензол	$-1998,286 \pm 0,340$	($-1998,286$)
1,2-Диэтилбензол	$-1997,396 \pm 0,400$	$-1998,051$
1,3-Диэтилбензол	$-1998,086 \pm 0,400$	$-1998,820$
1,4-Диэтилбензол	$-1998,186 \pm 0,400$	$-1998,820$
1-Метил-2-n-пропилбензол	$-1998,036 \pm 0,500$	$-1997,949$
1-Метил-3-n-пропилбензол	$-1998,726 \pm 0,500$	$-1998,718$
1-Метил-4-n-пропилбензол	$-1998,836 \pm 0,500$	$-1998,718$
1-Метил-2-изопропилбензол	$-1998,966 \pm 0,500$	$-1999,165$
1-Метил-3-изопропилбензол	$-1999,656 \pm 0,500$	$-1999,934$
1-Метил-4-изопропилбензол	$-1999,766 \pm 0,500$	$-1999,934$
1,2-Диметил-3-этилбензол	$-1999,976 \pm 0,600$	$-2000,080$
1,2-Диметил-4-этилбензол	$-2000,476 \pm 0,600$	$-2000,849$
1,3-Диметил-2-этилбензол	$-1999,976 \pm 0,600$	$-2000,080$
1,3-Диметил-4-этилбензол	$-2000,776 \pm 0,600$	$-2000,849$
1,3-Диметилбензол-5-этилбензол	$-2001,366 \pm 0,600$	$-2001,618$
1,4-Диметил-2-этилбензол	$-2000,776 \pm 0,600$	$-2000,849$
1,2,3,4-Тетраметилбензол	$-2002,886 \pm 0,700$	$-2002,109$
1,2,3,5-Тетраметилбензол	$-2003,576 \pm 0,700$	$-2002,878$
1,2,4,5-Тетраметилбензол	$-2003,686 \pm 0,700$	$-2002,878$
n-Амилбензол	$-2231,636 \pm 0,370$	$-2231,300$
n-Гексилбензол	$-2467,096 \pm 0,390$	$-2466,782$
n-Гептилбензол	$-2702,566 \pm 0,420$	$-2702,264$
n-Октилбензол	$-2938,026 \pm 0,460$	$-2937,746$
n-Нонилбензол	$-3173,496 \pm 0,500$	$-3173,228$
n-Децилбензол	$-3408,966 \pm 0,540$	$-3408,710$
n-Ундецилбензол	$-3644,426 \pm 0,590$	$-3644,192$
n-Додецилбензол	$-3879,896 \pm 0,640$	$-3879,674$
n-Тридецилбензол	$-4115,356 \pm 0,690$	$-4115,156$
n-Тетрадецилбензол	$-4350,826 \pm 0,750$	$-4350,638$
n-Пентадецилбензол	$-4586,296 \pm 0,800$	$-4586,120$
n-Гексадецилбензол	$-4821,756 \pm 0,850$	$-4821,602$

2. Вычислялись энергии связей $\text{C} - \text{C}$ и $\text{C} - \text{H}$ из теплот образования алканов связи $\text{C} = \text{C}$ — из теплот образования алкенов.

3. По найденным энергиям связей $\text{C} - \text{C}$, $\text{C} = \text{C}$ и $\text{C} - \text{H}$ и принятым структурным формулам (1) рассчитывалась энергия по аддитивной схеме и сравнивалась с экспериментально определенным значением энергии.

4. Так как рассчитанные таким образом значения энергии образования ароматических углеводородов не совпадали с экспериментальными, то из этого несоответствия делалось заключение о существовании «энергии резонанса», за которую принималась разность значений теплоты образования — экспериментально измеренного и вычисленного вышеописанным образом.

Таблица 8

Теплоты образования газообразных алкилциклогексанов из атомов *

Название алкилциклогексанов	$\Delta H^\circ_{298,16}$ (ат), рассчитанное по данным сводки [5]	$\Delta H^\circ_{298,16}$ (ат), рассчитанное по аддитивной схеме
Циклогексан	-1412,670 $\pm$ 0,190	-1412,892
Метилциклогексан	-1650,770 $\pm$ 0,250	-1650,633
Этилциклогексан	-1885,370 $\pm$ 0,370	-1885,506
n-Пропилциклогексан	-2121,060 $\pm$ 0,300	-2120,988
n-Бутилциклогексан	-2356,350 $\pm$ 0,330	-2356,470
1,1-Диметилциклогексан	-1887,580	-1887,436
цис-1,2-Диметилциклогексан	-1885,470	-1885,607
транс-1,2-Диметилциклогексан	-1887,340	-1887,447
цис-1,3-Диметилциклогексан	-1888,480	-1888,374
транс-1,3-Диметилциклогексан	-1886,520	-1886,534
цис-1,4-Диметилциклогексан	-1886,540	-1886,534
транс-1,4-Диметилциклогексан	-1888,440	-1888,374

* Подробнее методика построения аддитивной схемы для алкилциклогексанов будет опубликована позднее.

Таблица 9

Теплоты образования из атомов газообразных конденсированных многоядерных аренов по экспериментальным данным и рассчитанные по аддитивной схеме*

Углеводород	$\Delta H^\circ_{298,16}$ (ат), рассчитанное по данным [5]	$\Delta H^\circ_{298,16}$ (ат), рассчитанное по аддитивной схеме
Бензол	-1050,886	(-1050,888)
Нефталин	-1644,572	-1644,586
Антрацен	-2239,028	(-2239,036)
Фенантрен	-2250,188	-2242,406
Хризен	-2839,922	-2840,226
Пирен	-2490,099	-2489,930
Перилен	-3076,750	-3076,800

* См. примечание к табл. 8.

Несостоятельность такого приема доказательства существования «экспериментальной энергии резонанса» совершенно очевидна по следующим соображениям:

а) Используемые для расчета энергии по аддитивной схеме формулы (1) с чередующимися двойными и простыми связями для ароматических углеводородов являются неверными. В бензоле, нафталине и других ароматических соединениях, как показывают многочисленные химические и физико-химические данные, нет ординарных и двойных связей. Рассчитывать энергию образования бензола, нафталина и т. д., используя структурные формулы (1), столь же неверно, как пытаться рассчитать, например, энергию образования этилового спирта, приписывая ему какое-либо не отвечающее действительности строение, например строение $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$, т. е. строение диметилового эфира. Разница между последним примером и попытками применить формулы (1) для расчета энергий образования ароматических углеводородов состоит лишь в том, что в последнем примере не соответствующая строению этилового спирта формула $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ отображает строение другого реально существующего соединения (диметилового эфира), а формулы (1) не отображают строение никаких реально существующих соединений.

Одной указанной выше ошибки достаточно, чтобы сказать, что прием, описанный выше, при помощи которого пытались Паулинг, Уэланд, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина

Таблица 10

Упругие постоянные (коэффициенты упругости) связей СС и СН разных типов и подтипов по данным М. А. Ельшенича и Б. И. Степанова [6] и сводке [Герцберга 7] в динах/см·10⁵

Тип и подтип связи	Упругая постоянная	Соединение	Ссылка на литературу
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{cases} 4,46 \\ 4,50 \end{cases}$	Этан	$\begin{matrix} [6] \\ [7] \end{matrix}$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{C} \equiv \\ \diagdown \end{array}$	5,18		[7]
$\text{C} = \text{C}$	9,25	Радикал С ₂	[7]
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{cases} 9,04 \\ 9,6 \end{cases}$	Этилен	$\begin{matrix} [6] \\ [7] \end{matrix}$
$-\text{C} \equiv \text{C}-$	15,59		[7]
$\text{C} - \text{H}$	4,09	Радикал СН	[7]
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_0 - \text{H} \\ \diagdown \end{array}$	5,31	Метан (СН ₄)	[6]
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_1 - \text{H} \\ \diagdown \end{array}$	5,14	Этан (группа СН ₃)	[6]
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{H} \\ \diagdown \end{array}$	4,79		[7]
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{H} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{cases} 5,47 \\ 5,1 \end{cases}$	Этилен	$\begin{matrix} [6] \\ [7] \end{matrix}$
$\equiv \text{C} - \text{H}$	5,85		[7]

«доказать» существование «энергии резонанса», основан на грубых, элементарных ошибках.

б) Однако в указанном приеме «доказательства» существования «экспериментальной» энергии резонанса помимо отмеченной в п. «а» содержится и другая грубая ошибка. Именно, даже если бы структурные формулы (1) действительно правильно отображали строение ароматических углеводородов, то и тогда расчет, проведенный с энергией связей С—С и СН из алканов, С=С из алкенов, заведомо не мог бы дать правильного результата.

Действительно, если бы даже ароматические углеводороды имели строение (1), то связи $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ в них были бы отличны от связей $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ в алканах, так как валентные состояния атомов углерода в связях $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ и $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ разные (см.

[1]). Так же были бы отличны и связи $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{H} \\ \diagdown \end{array}$ от связей $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{H} \\ \diagdown \end{array}$ в алканах.

Следовательно, в указанном выше приеме «доказательства» существования энергии резонанса содержатся грубые ошибки, которые, даже при условии полной аддитивности энергии образования молекул ароматических углеводородов, неизбежно привели бы к неверному заключению о мнимой неаддитивности энергии образования, к ложному заключению о существовании «экспериментальной» энергии резонанса.

Заключение о неаддитивности теплот образования ароматических углеводородов и о существовании «энергии резонанса» пытались сделать далее на том основании, что расчетные квантово-химические методы (метод молекулярных орбит и метод Слейтера) приводят к уравнениям, которые непосредственно не дают аддитивной схемы для энергий образования.

Приближенный расчет этими методами части энергии, приходящейся на связи, образованной *p*-электронами, приводит к выражению, которое является суммой «кулоновской» и «обменной» энергий*. При этом «обменная» энергия выражается через так называемый «обменный» интеграл, численное значение которого теоретически не рассчитывается.

* Разделение энергии на «кулоновскую» и «обменную» физически не обосновано. Такое разделение возникло вследствие того, что в одном из приближенных квантово-химических методов общее выражение для энергии распадается на две части, одну из

При проведении указанных приближенных расчетов выясняется, что строение ароматических углеводородов формулами (1) выражаться не может, так как эти формулы противоречат виду волновых функций, получаемых указанными методами. Однако далее делается следующая необоснованная и бессмысленная операция.

Несмотря на то что формулы (1) противоречат как экспериментальным данным, так и результатам приближенных квантово-химических расчетов, для каждого углеводорода рассчитывается некоторая фиктивная величина — часть энергии, приходящаяся на связи, образованной *p*-электронами, в предположении, что строение ароматических углеводородов выражается заведомо неверными формулами (1). Этот расчет дает заведомо неверное значение энергии, которое также содержит сумму «кулоновской» энергии и члена, выраженного через «обменный» интеграл.

Ясно, что значения этой части энергии, полученные, исходя из неверных формул (1), резко расходятся с результатами приближенного расчета той же величины по методу молекулярных орбит или по методу Слейтера. Разность значений энергий, приходящихся на связи, образованной *p*-электронами, полученных приближенным квантово-химическим методом и при использовании неверных формул (1), объявляется «теоретической энергией резонанса».

Несостоятельность такого «доказательства» существования энергии резонанса ясна из сказанного выше в п. «а».

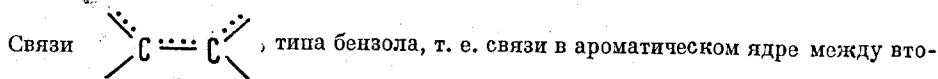
Ясно, что «энергия резонанса» появляется в результате совершенно бессмысленного приема — вычитания из приближенно подсчитанной энергии связей, образованных *p*-электронами, некоторой фиктивной величины, подсчитанной при использовании заведомо неверных формул строения (1) и соответствующего ей неверного квантово-химического уравнения.

Следовательно, как «экспериментальная», так и «теоретическая» энергия резонанса возникают как результат грубых и элементарных ошибок.

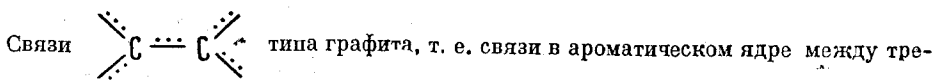
Аддитивность «полной обменной энергии»

Покончив таким образом с «энергией резонанса», перейдем к другому вопросу — к вопросу о том, можно ли построить аддитивную схему для той части энергии молекул ароматических углеводородов, которая приходится на связи, образованные *p*-электронами*. Так как аддитивность «кулоновской» энергии не вызывает сомнений, то дело сводится к тому, чтобы доказать аддитивность по связям «обменных» энергий.

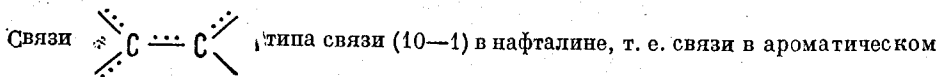
При построении соответствующей аддитивной схемы мы исходили из введенных нами [1, 2] представлений о том, что в конденсированных ароматических углеводородах существуют связи трех типов:



ричными атомами углерода.



тичными атомами углерода.



ядре между вторичным и третичным атомом углерода**.

Используя выражения для обменной энергии через обменный интеграл β , подсчитанные по методу молекулярных орбит ([16, 17]) (табл. 11, вторая колонка), легко показать, что «обменная энергия» совокупности связей, образованных *p*-электронами, является аддитивной величиной. Действительно, из данных табл. 11 легко подсчитать,

которых назвали «кулоновской», другую «обменной», хотя первая из них не сводится к классической кулоновской энергии, а вторая не является следствием «обмена» электронов.

* По поводу остальной части энергии образования этот вопрос не вызывает сомнений.

** Более тонкие различия в характере связей в ароматических углеводородах, обсуждавшиеся в одной из указанных работ [1], в настоящей работе не рассматриваются.

Таблица 11

Значения «полной обменной энергии» p -электронов, рассчитанные по методу молекулярных орбит и по аддитивной схеме

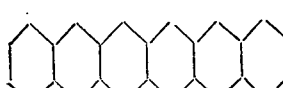
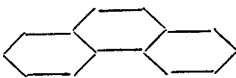
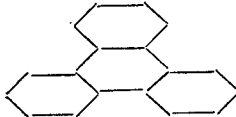
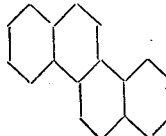
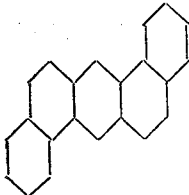
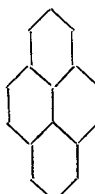
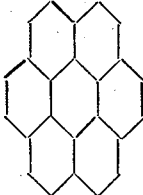
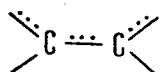
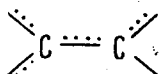
Углеводород	Полная «обменная энергия» по [16] и [17]	Полная «обменная энергия», рассчитанная по аддитивной схеме
	8β	8β
	$13,68\beta$	$13,65\beta$
	$19,32\beta$	$19,30\beta$
	$24,94\beta$	$24,95\beta$
	$30,54\beta$	$30,60\beta$
	$36,12\beta$	$36,25\beta$
	$19,45\beta$	$19,41\beta$
	$25,24\beta$	$25,29\beta$
	$25,20\beta$	$25,17\beta$
	$30,92\beta$	$30,82\beta$
	$22,48\beta$	$22,51\beta$

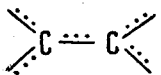
Таблица 11 (продолжение)

Углеводород	Полная «обменная энергия» по [16] и [17]	Полная «обменная энергия», рассчитанная по аддитивной схеме
	28,24 β	28,38 β
	34,64 β	34,58 β

что «обменная энергия», приходящаяся на дополнительную дробную часть π-связи,

в связи  будет 1,333 β, «обменная энергия», приходящаяся на допол-

нительную дробную часть π-связи, в связи  будет 1,145 β, а в связи

 будет 1,07β.

В последнем столбце табл. 11 приведены значения «обменной энергии», полученные по аддитивной схеме с этими значениями, приходящимися на долю дробной π-связи в связях трех указанных типов по уравнению:

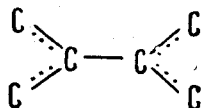
$$A = 1,333 \beta n_{22} + 1,145 \beta n_{23} + 1,07 \beta n_{33},$$

где n_{22} , n_{23} и n_{33} — числа связей между двумя вторичными, вторичным и третичным и двумя третичными атомами углерода соответственно.

Согласие значений величин «полных обменных энергий», рассчитанных по методу молекулярных орбит (табл. 11, второй столбец) и по уравнению (2) (табл. 11, третий столбец), не оставляет желать лучшего.

В табл. 12 сопоставлены те же величины для ароматических углеводородов со связями типа дифенила, т. е. со связями типа 5б согласно ранее приведенной классификации [1].

Из «обменной энергии» дифенила рассчитанное значение «обменной энергии»,

приходящейся на комбинацию связей , составляет 5,71β.

С этим значением и указанными значениями 1,333 β для остальных связей в ароматических ядрах рассчитаны по аддитивной схеме величины, приведенные в последнем столбце табл. 12, и сопоставлены со значениями, рассчитанными по методу молекулярных орбит (предпоследний столбец табл. 12).

Согласие величин, рассчитанных по методу молекулярных орбит и по аддитивной схеме, вполне удовлетворительное.

Результаты, приведенные в табл. 11 и 12, указывают, что представления о типах связей углерод — углерод в молекулах ароматических соединений действительно отображают в главных чертах особенности строения этих углеводородов и согласуются с результатами расчетов энергий образования углеводородов методом молекулярных орбит.

Таблица 12

Значения «полной обменной энергии», рассчитанные по методу молекулярных орбит и по аддитивной схеме

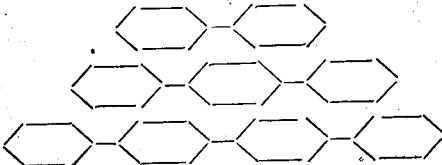
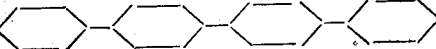
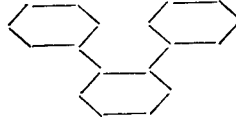
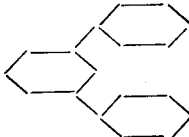
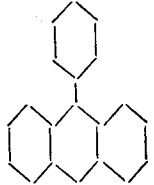
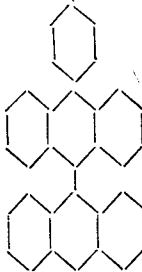
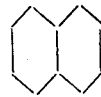
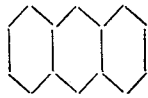
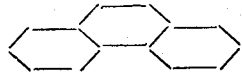
Углеводород	Полная «обменная» энергия по [16] и [17]	Полная «обменная» энергия по аддитивной схеме
	16,38β	16,37β
	24,76β	24,75β
	33,16β	33,13β
	24,76β	24,75β
	24,76β	24,75β
	36,18β	36,05β
	39,08β	38,97β

Таблица 13

Углеводород	Обменная энергия по методу Слейтера [16]	Обменная энергия по аддитивной схеме
	2,6α	2,6α
	4,54α	4,54α
	6,45α	6,48α
	6,51α	6,51α

Сопоставление «обменных энергий», полученных по методу Слейтера (выраженных через обменный интеграл α) и рассчитанных по аддитивной схеме аналогично вышеизложенному, приведено в табл. 13.

Результаты аналогичны предшествующим, хотя и менее убедительны из-за малого количества данных.

Представление о типах связи согласуется с результатами расчета энергий образования ароматических углеводородов по методу Слейтера. Распространенное мнение о неаддитивности теплот образования ароматических углеводородов является неверным. Квантово-химические расчеты приводят практически к полной аддитивности.

Московский государственный
университет
[им. М. В. Ломоносов]

Поступила
30.XII.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Татевский, Вестн. Моск. Ун-та, № 10, 53, 1950.
2. В. М. Татевский, ДАН СССР, 74, № 2, 287, 1950.
3. В. М. Татевский, В. В. Коробов и Э. А. Менджерикский, ДАН СССР, 74, № 4, 743, 1950.
4. В. М. Татевский, ДАН СССР, 75, № 6, 819, 1950.
5. В. В. Коробов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений ВХО им. Д. И. Менделеева, Москва, 1950. См. также В. В. Коробов и А. В. Фрост в кн. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов вып. 3, дополнение к вып. 1 и 2, Гостоптехиздат, 1950.
6. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевичи Б. И. Степанов, Колебания молекул, ГТТЛ, М., 1949.
7. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ГИЛ, М., 1949.
8. Г. В. Челинцев, Очерки по теории органической химии, Госхимиздат 1949.
9. Н. Д. Соколов, Усп. химии, № 6, 697, 1949.
10. В. М. Татевский и М. И. Шахпаронов, Вопросы философии, № 3, 176, 1949.
11. О. А. Реутов, Вопросы философии, № 3, 309, 1949; № 2, 181, 1950.
12. В. М. Татевский, Журн. физ. химии, 24, 597, 1950.
13. А. П. Мещеряков, Изв. АН СССР, Сер. хим., хроника, 4, 438, 1950.
14. Д. Н. Курсанов и соавторы, Усп. химии, 5, 529, 1950.
15. Г. Л. Слонимский и Д. Н. Шигорин, Хим. пром., № 10, 19 (306) 1950.
16. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.
17. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Изв. АН СССР, сер. химич. 2, 153, 1946.

К ПРЕДСТОЯЩЕМУ СОВЕЩАНИЮ ПО ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

В последнее время внимание химической общественности привлечено к критическому рассмотрению современного состояния теории химического строения. В связи с этим по постановлению Бюро Отделения химических наук Академии Наук СССР, в марте 1951 года будет созвано в Москве совещание по теории химического строения.

Для подготовки основного доклада на этом совещании Бюро ОХН АН выделило Комиссию в составе: акад. А. Н. Теренин (председатель), акад. А. Н. Несмеянов, член-корр. АН СССР В. Н. Кондратьев (зам. пред.), член-корр. АН СССР И. Л. Кнунянц, профессор В. В. Коршак. Комиссия привлекла к своей работе многих ученых различных специальностей, работающих в высших учебных заведениях и научно-исследовательских учреждениях.

Доклад Комиссии будет посвящен следующим основным вопросам:

1. Теория химического строения А. М. Бутлерова и ее дальнейшее развитие.

2. Критика теории резонанса.

3. Пути дальнейшего развития теории химического строения.

К предстоящему совещанию доклад Комиссии будет отпечатан и разослан всем участникам. По вопросам совещания открыта дискуссия на страницах химических журналов: Общая химия, Физическая химия, Известия АН СССР, ОХН.

Комиссия приглашает всех интересующихся проблемой химического строения принять активное участие в Совещании.

Тезисы выступлений просьба направлять в Отделение химических наук Академии Наук СССР (Москва, Большая Калужская 31) для Комиссии.