

УДК 541.115 : 541.6 : 547.21

П. ПЫЛДОЯ, Т. ВИЙК

АДДИТИВНОСТЬ В РАМКАХ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

1. ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ *n*-АЛКАНОВ

(Представил Я. Эйнасто)

Исследована зависимость энтальпии образования $\Delta H_{0(d)}^\circ$ *n*-алканов ($C_3H_8 \dots$, ..., $n-C_{17}H_{36}$) от формального заряда на атомах двумя методами электростатической модели. В соответствии с методом Пальма величины $\Delta H_{0(d)}^\circ$ всецело обусловлены электростатической энергией. Метод Бенсона учитывает дополнительный вклад образования С—Н связей в величины $\Delta H_{0(d)}^\circ$. Точность вычисленных по обоим методам величин $\Delta H_{0(d)}^\circ$ соответствует точности эксперимента. При исследовании только *n*-алканов нет необходимости учитывать вклад С—Н связей, тем более, что способ Бенсона для оценки этого параметра сомнителен. На основе строгого постоянства экспериментальных CH_2 -инкрементов и их вычисленных значений в случае всех алкильных структур с *транс*-конфигурацией сделан вывод, что в *n*-алканах и достаточно далеких от гетеро-группы участках алкильных соединений и даже в их ионах распределение заряда должно быть одинаковым. Если предпосылки Пальма верны, заряд на водородных атомах в середине цепи должен быть $-0,0696$ единиц элементарного заряда и в метильных группах на $\sim 5\%$ меньше.

В [1–3] была поставлена задача последовательно проверить достоверность электростатической модели внутримолекулярных взаимодействий на основе энтальпии образования соединений $\Delta H_{0(d)}^\circ$ в газовой фазе при 0 К, причем в качестве стандартного состояния углерода принят алмаз. Там же уточнены принципы построения такой модели, исходя из распределения формальных атомных зарядов в рассматриваемой молекуле, а также сформулированы предпосылки (постулат Полинга о среднеарифметических энергиях для гипотетических неполярных ковалентных связей и об отсутствии неэлектростатических взаимодействий между атомами в положениях 1–3), при соблюдении которых величина $\Delta H_{0(d)}^\circ$ целиком определяется электростатической составляющей. В качестве дополнительного доказательства электростатической природы $\Delta H_{0(d)}^\circ$ было принято наличие однозначной корреляции между величинами $\Delta H_{0(d)}^\circ$ и дипольных моментов. Однако из работы [1] не выясняется, применим ли метод [1–3] в случае крупных *n*-алканов, для которых известна строгая аддитивность влияния дополнительной CH_2 -группы. В этом случае можно ожидать точных результатов, так как не предвидится нарушения предпосылок [1] модели.

Кроме того, результаты работы [4] показывают, что величина $\Delta H_{0(d)}^\circ$ помимо электростатического вклада, содержит значительное изменение энергии связи вследствие образования С—Н-связей. Так как число связей в изомерных алканах совпадает, то разница в величине их $\Delta H_{0(d)}^\circ$ имеет только электростатическую природу. Для определения заряда на атоме водорода на основе энтальпии изомеризации рассматриваются [4] только три пары алканов: *n*- C_4H_{10} — *изо*- C_4H_{10} , *n*- C_5H_{12} — *изо*- C_5H_{12} и *n*- C_5H_{12} — *нео*- C_5H_{12} . Представляет интерес выяснить, под-

твердит ли анализ большой группы изомерных алканов распределение заряда, полученное в [4], и необходимость вклада С—Н-связей, или окажется целесообразным соблюдать правила о средней арифметической. Как отнестись к достаточно обоснованному утверждению, что энергия изомеризации определяется только разностью в электростатической энергии изомерных алканов?

В настоящей работе делается попытка более детально исследовать аддитивность группы CH_2 в величинах $\Delta H_{0(d)}^\circ$ в рамках электростатической модели.

Распределение заряда в *n*-алканах

Суммарная электростатическая энергия n_Q в молекуле алкана описывается формулой

$$n_Q = \sum_{i < j} \frac{n_i n_j}{R_{ij}}, \quad (1)$$

где n_i и n_j — заряд на i -м и j -м атоме алкана в q_H единицах, R_{ij} — расстояние между i -м и j -м атомами в Å, n_Q выражается в единицах $332 \text{ } q_H^2 \text{ ккал/моль}$.

Расстояния между атомами R_{ij} вычислены в декартовых координатах. Применялась стандартная геометрия, причем все углы предполагались тетраэдрическими, а длины связей С—С и С—Н приняты равными 1,5400 и 1,0900 Å соответственно. Целесообразно ориентировать все связи вдоль диагонали куба, тогда при нахождении координат следующего атома к координатам предшествующего атома углерода добавляется величина $\sqrt{1,5400^2/3} = \pm 0,8891 \text{ Å}$ в случае углерода и $\sqrt{1,0900^2/3} = \pm 0,6293 \text{ Å}$ в случае водорода.

Рассмотрены три случая распределения заряда в *n*-алканах. В первом случае на всех атомах водорода одинаковый заряд, во втором случае заряд водорода в метильных группах x отличается от заряда водорода в цепи q_H , в третьем случае в *n*-алканах существуют три разных заряда (q_H , y , x) в зависимости от положения атома водорода в цепи. Во всех случаях предполагается электронейтральность групп CH_2 и CH_3 .

В первом, однопараметровом приближении пользуются известным из работы [1] распределением заряда. В формуле (1) заряд водородного атома равен единице, заряд углеродного атома равен -4 , -3 и -2 единицам в метане, в CH_3 - и в CH_2 -группах соответственно. Вычисленные по формуле (1) значения n_Q и инкременты CH_2 -группы Δ_1 приведены в табл. 1. Там же приведены экспериментальные значения $\Delta H_{0(d)}^\circ$ и их CH_2 -инкременты Δ .

Нами доказано, что постоянство инкремента характерно не только для однородного распределения заряда в *транс*-конформации. Увеличение заряда крайнего атома водорода на $+15$ (в q_H -единицах) вместо $+1$ намного повышает электростатическую стабильность системы. Например, для $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$ электростатическая энергия n_Q такой «ионоподобной системы» имеет величину $-61,48$ (в единицах $332 \text{ } q_H^2 \text{ ккал/моль}$) вместо $-35,83$ в случае однородного распределения заряда в *транс*-форме. Независимо от этого величина инкремента Δ^+ в «ионоподобной системе» сохраняет значение 2,62 единицы. Однако нами изучено влияние изменения конформации на величину электростатической энергии. Известно [8], что *n*-бутан имеет кроме устойчивого *транс*-конформа-

Таблица 1

Значения $\Delta H_{0(d)}^0$, p_Q и инкрементов CH_2 -группы для алканов

Алка- ны	Опыт		транс-форма		Ион Δ^+	гош- форма Δ_g	ε		d_3
	$-\Delta H_{0(d)}^0$	Δ	$-p_Q$	Δ_t			d_1	d_2	
— 1	16,57		11,2800						1,37
— 2	17,68	1,11	12,2292	0,9492	—0,766				0,14
— 3	21,22	3,54	14,8170	2,5878	2,070		—0,49	0,05	—0,50
— 4	25,99	4,77	17,4557	2,6387	2,535		0,04	0,04	0,04
— 5	30,13	4,14	20,0802	2,6245	2,564	2,5106	—0,04	—0,05	—0,05
— 6	34,38	4,25	22,7059	2,6257	2,602	2,5154	—0,01	—0,01	—0,01
— 7	38,60	4,22	25,3307	2,6248	2,608	2,5150	—0,01	—0,01	—0,01
— 8	42,83	4,23	27,9557	2,6250	2,611	2,5136	0	—0,01	0
— 9	47,05	4,22	30,5804	2,6247	2,618	2,5139	0	—0,02	0
—10	51,28	4,23	33,2052	2,6248	2,620	2,5140	0	0,01	0,01
—11	55,50	4,22	35,8298	2,6246	2,621	2,5139	0	0,01	0,01
—16	76,61	4,22	48,9544	2,6243			—0,01	—0,01	0,03
—17	80,83		51,5787				0	0	0,03

Примечание: a — обозначение алканов по системе Платта [5]; b — $\Delta H_{0(d)}^0$ в ккал/моль вычислялись по формуле $\Delta H_{0(d)}^0 = \Delta H_0^0 - 0,579N$, где N — число атомов углерода в молекуле; значения ΔH^0 взяты из [6, 7]; ε — p_Q , Δ_t , Δ^+ и Δ_g приведены в единицах 332 q_H^2 ккал/моль; ε — d_1 , d_2 и d_3 даны в единицах ккал/моль и рассчитаны по формуле $\Delta H_{0(d)}^0$, расчет — $\Delta H_{0(d)}^0$, эксперим.

ционного изомера еще менее стабильный гош-конформационный изомер. В гош-форме двухгранный угол между четвертым и первым углеродными атомами составляет 60° . Удлинив по этому правилу цепь, повернув пятый добавочный углерод относительно второго также на 60° и т. д., получим спиральные n -алканы. Электростатическая стабилизация у таких гош-конформационных алканов немного меньше, чем у транс-аналогов. Приведем в качестве примера вычисленные значения p_Q для n - C_4H_{10} и n - $C_{11}H_{24}$. Для этих соединений получены значения p_Q —17,31 и —34,91 соответственно. Для остальных соединений между ними в табл. 1 даются значения инкрементов CH_2 -группы Δ_g . Из табл. 1 видно, что и в этом случае наблюдается постоянство инкремента, однако его величина существенно меньше ($\Delta_g=2,51$).

Величина водородного заряда в равновесном участке цепи q_H (в единицах элементарного заряда) определяется сравнением инкрементов CH_2 -группы Δ и Δ_t по формуле

$$q_H = \sqrt{\Delta/332\Delta_t}, \quad (2)$$

где 332 — коэффициент перевода единиц, $\Delta = -4,223$ и $\Delta_t = -2,6248$.

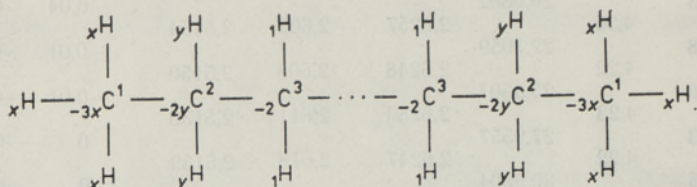
В двухпараметровом приближении на распределение заряда налагается дополнительное условие: в метильных группах заряд атома во-

дорода равен x и заряд атома углерода $-3x$. Заряд определяется из системы уравнений

$$\begin{aligned} 13,094x^2 - 1,497x + 5,860 &= 16,158, \\ 13,140x^2 - 1,570x + 16,386 &= 26,633, \\ 13,142x^2 - 1,572x + 21,637 &= 31,882, \end{aligned} \quad (3)$$

полученной на основе соединений $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ и $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$. При этом левые части уравнений рассчитаны по формуле (1), а правые части определяются соотношением $-\Delta H_{0(d)}^\circ / 332q_{\text{H}}^2$.

В случае трехпараметрового приближения полная схема распределения заряда в n -алканах выглядит следующим образом:



Величины заряда концевых водородных атомов определяются из следующей системы уравнений, полученной на основе соединений C_3H_8 , $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ и $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$:

$$\begin{aligned} 12,928x^2 + 3,108y^2 - 1,219 &= 13,194, \\ 13,136x^2 + 6,202y^2 - 1,221xy - 0,343x - 0,940y + 8,494 &= 24,003, \\ 13,140x^2 + 6,219y^2 - 1,226xy - 0,345x - 0,967y + 11,132 &= 26,633. \end{aligned} \quad (4)$$

При вычислении левой части уравнений по формуле (1) использовано распределение заряда, представленное на приведенной выше схеме.

Нами исследованы $\Delta H_{0(d)}^\circ$ n -алканов и по второму варианту электростатической модели [4], по которому заряд водорода на всех атомах алкана одинаковый, однако энтальпия образования зависит, кроме электростатической энергии, и от числа $\text{C}-\text{H}$ -связей (или CH_2 -групп). Согласно работе [4], $\Delta H_{0(d)}^\circ$ описывается формулами

$$\Delta H_{0(d)}^\circ = 1,28(n+1) + E_{\text{el}} \quad (5)$$

$$E_{\text{el}} = 1,12n_{\text{Q}}, \quad (6)$$

где n — число атомов углерода в алкане.

Результаты расчета $\Delta H_{0(d)}^\circ$ приведены в табл. 1 в графе d_3 .

Заряд водорода в этом варианте определяется из соотношения между энергиями изомеризации при 0 К (ΔH_{isom}) и энергиями, рассчитанными по электростатической модели ($\Delta n_{\text{Q, isom}}$)

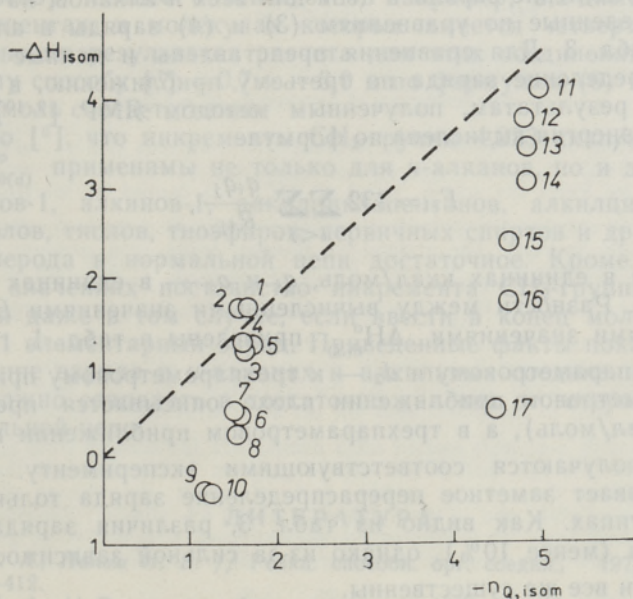
$$\Delta H_{\text{isom}} = 1,12 \cdot \Delta n_{\text{Q, isom}}, \quad (7)$$

где $\Delta n_{\text{Q, isom}}$ вычисляется как разность $n_{\text{Q, branch}}$ и $n_{\text{Q, norm}}$.

Коэффициент пропорциональности 1,12 в соотношении (7) определен в [4] только по трем значениям ΔH_{isom} . Нами изучено соотношение типа (7) подробнее на основе большого количества разветвленных алканов. Вычисленная зависимость ΔH_{isom} от $\Delta n_{\text{Q, isom}}$ приведена в табл. 2 и на рис. 1.

Исходные данные для проверки пропорциональности (7)

Номер	Алкан	$-\Delta H_{0(d)}^{\circ}$ ккал/моль	$-n_Q$	$-\Delta n_{Q, \text{isom}}$	$-\Delta H_{\text{isom}}$ ккал/моль	d_4 ккал/моль
1	2m3	27,62	19,07	1,61	1,63	-0,15
2	2m4	31,71	21,61	1,53	1,58	-0,18
3	2m5	35,55	24,25	1,55	1,17	-0,57
4	2m6	39,82	26,86	1,55	1,22	-0,27
5	2m7	44,05	29,50	1,55	1,22	-0,29
6	3m6	39,01	26,81	1,48	0,41	0,03
7	3m7	43,27	29,43	1,48	0,44	0,07
8	4m7	43,06	29,44	1,48	0,23	-0,15
9	3e5	38,15	26,60	1,26	-0,45	-0,60
10	3e6	42,34	29,23	1,28	-0,49	-0,64
11	22m3	34,20	24,99	4,91	4,07	-0,20
12	22m4	38,12	27,44	4,73	3,74	-0,29
13	22m5	42,05	30,09	4,76	3,45	-0,61
14	22m6	45,86	32,72	4,76	3,03	-1,02
15	33m5	40,97	29,90	4,57	2,37	-1,48
16	33m6	44,53	32,55	4,59	1,70	-2,16
17	3m3e5	43,31	32,38	4,42	0,48	-3,19



Зависимость $-\Delta H_{\text{isom}}$ алканов от $-\Delta n_{Q, \text{isom}}$.
Нумерация точек в соответствии с табл. 2.

Результаты и их обсуждение

Согласно первому приближению, величины $\Delta H_{0(d)}^{\circ}$ и n_Q должны быть пропорциональными, однако зависимость слишком приближенная:

$$\Delta H_{0(d)}^{\circ} = (1,543 \pm 0,009) n_Q \quad (8)$$

(стандартная ошибка $s = \pm 0,91$ ккал/моль, максимальное отклонение 1,6 ккал/моль),

Из-за большой ошибки однопараметровый вариант неприменим для описания величин $\Delta H_{0(d)}$ *n*-алканов. Более точной является линейная зависимость со стандартной ошибкой $s = \pm 0,23$ ккал/моль:

$$\Delta H_{0(d)}^{\circ} = (2,145 \pm 0,150) + (1,609 \pm 0,005) n q_n \quad (9)$$

Такой результат противоречит предпосылке, что $\Delta H_{0(d)}^{\circ}$ имеет только электростатический характер. Нам представляется, что наличие свободного члена указывает на отсутствие в *n*-алканах единого заряда водорода вдоль всей цепи. Различие в зарядах на концах и в середине цепи требует поправки в виде свободного члена.

Заряд атома водорода q_n , получаемый путем сравнения инкрементов по формуле (2), должен соответствовать равновесному участку в середине цепи, где влияние концевых метильных групп не сказывается. Этот формальный заряд q_n используется нами в дальнейшем в качестве единицы заряда

$$q_n = -0,0696 \text{ ед. элем. заряда.}$$

Величина q_n взята со знаком минус согласно результатам работы [2].

В двух- и трехпараметровом приближениях мы попытались найти единое распределение заряда в цепи для всех *n*-алканов, начиная с пропана. Определенные по уравнениям (3) и (4) заряды в алканах приведены в табл. 3. Для сравнения представлены и данные о метане и этане. Распределение заряда по третьему приближению, в общем, соответствует результатам, полученным методом ЯМР [9, 10]. Электростатическая энергия вычислена по формуле

$$E_{el} = 332 \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{R_{ij}}, \quad (10)$$

где E_{el} дана в единицах ккал/моль, q_i и q_j — в единицах элементарного заряда. Разности между вычисленными значениями E_{el} и экспериментальными значениями $\Delta H_{0(d)}^{\circ}$ приведены в табл. 1, где d_1 относится к двухпараметровому и d_2 — к трехпараметровому приближению. В двухпараметровом приближении плохо описывается пропан ($d_1 = -0,49$ ккал/моль), а в трехпараметровом приближении все $\Delta H_{0(d)}^{\circ}$ *n*-алканов получаются соответствующими эксперименту. Метильная группа вызывает заметное перераспределение заряда только в соседних CH_2 -группах. Как видно из табл. 3, различия заряда водорода хотя и малы (менее 10%), однако из-за сильной зависимости $\Delta H_{0(d)}^{\circ}$ от заряда они все же существенны.

Таблица 3

Распределение заряда, полученное по уравнениям (3) и (4) в единицах q_n
($q_n = -0,0696$ единиц элементарного заряда)

	Заряд у водорода			Заряд у углерода		
	H ¹	H ²	H ³	C ¹	C ²	C ³
Двухпараметровое приближение	0,9448	1	1	-2,8344	-2	-2
Трехпараметровое приближение	0,9180	1,0575	1	-2,7540	-2,1150	-2
Заряд в этане	0,9483			-2,8449		
Заряд в метане	0,9555			-3,8220		

По второму варианту метода [4] получаются другие заряды на атомах и значительный неэлектростатический вклад из-за образования C—H-связей (около 25% от $\Delta H_{0(d)}^\circ$). Однако точность описания $\Delta H_{0(d)}^\circ$ *n*-алканов совпадает с точностью двухпараметрового приближения (см. величины d_1 и d_3 в табл. 1). Заряд 0,0581 единиц элементарного заряда на атоме водорода определен [4] при помощи коэффициента пропорциональности 1,12, полученного из корреляции величин ΔH_{isom} и $\Delta n_{Q,\text{isom}}$ только по трем точкам — 1, 2 и 11 (см. рис. 1). С расширением количества рассматриваемых соединений пропорциональность исчезнет и станет очевидным, что определение заряда таким способом произвольно. Все же энтальпия изомеризации может быть целиком определена электростатической энергией, только вычисленные значения $\Delta n_{Q,\text{isom}}$ неправильны, так как применение в расчетах единого заряда водорода дает очень приближенный результат.

На базе исследования только *n*-алканов сделать окончательный выбор в пользу первого метода преждевременно.

Точность расчета $\Delta H_{0(d)}^\circ$ разветвленных алканов по формулам (6) и (7) невысокая (см. табл. 2, значения d_4), при этом стандартная ошибка расчета равна 1,1 ккал/моль. Однако эти результаты все же точнее результатов, полученных в работе [1] по одно- или трехпараметровому способу. Точнее описываются, например, 2,2-диметилбутан и 2,2-диметилпентан, в молекулах которых имеется четвертичный углерод. Отклонения результатов расчета для этих соединений по трехпараметровому способу [1] —0,7 и —6,0 и по формулам (6) и (7) —0,3 и —0,6 ккал/моль соответственно.

Известно [6], что инкременты CH_2 -группы 4,223 ккал/моль в величинах $\Delta H_{0(d)}^\circ$ применимы не только для *n*-алканов, но и для нормальных алкенов-1, алкинов-1, алкилциклопентанов, алкилциклогексанов, алкилбензолов, тиолов, тиоэфиров, первичных спиртов и др., если число атомов углерода в нормальной цепи достаточное. Кроме того, в вычисленных значениях постоянство инкремента CH_2 -группы *n*-алканов сохраняется даже в том случае, если ввести в конец молекулы заряд величиной 1 элементарный заряд. Приведенные факты показывают, что распределение заряда в *n*-алканах и алкильных соединениях с гетерогруппой должно совпадать в достаточно далеких от гетерогруппы участках алкильной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм В. А., Пальм Н. В. // Реакц. способн. орг. соедин., 1973, 10, № 2 (36), 391—412.
2. Пальм В. А. // Реакц. способн. орг. соедин., 1973, 10, № 2(36), 413—428.
3. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л., Химия, 1977.
4. Benson, S. W., Luria, M. // J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, № 4, 704—709.
5. Platt, R. J. // J. Phys. Chem., 1952, 56, № 1, 328—336.
6. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., Химия, 1975.
7. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., Химия, 1968.
8. Илел Э., Алиджер Н., Энжигал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. М., Мир, 1969, 17.
9. Fliszar, S. // Can. J. Chem., 1976, 54, № 18, 2839—2846.
10. Henry, H., Keen, G., Fliszar, S. // J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, № 18, 5889—5894.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
1/XII 1987

Институт астрофизики и физики атмосферы
Академии наук Эстонской ССР

ELEKTROSTAATILISE MUDELI ADITIIVSUS

1. *n*-alkaanide tekke entalpia

On uuritud *n*-alkaanide ($C_3H_8 \dots n-C_{17}H_{36}$) tekke entalpia $\Delta H^\circ_{0(d)}$ sõltuvust formaal-
 sest aatomlaengust kahel elektrostaatilise mudeli meetodil. Palmi meetodi järgi on kogu
 $\Delta H^\circ_{0(d)}$ väärtus tingitud elektrostaatilise energiast, kuna hüpoteetiliste mittepolaarsete
 C—H sidemete energiatega koht kehtib Paulingu aritmeetilise keskmise postulaat. Bensoni
 meetod arvestab C—H-sidemete moodustumise täiendavat panust $\Delta H^\circ_{0(d)}$ väärtustes.
 Mõlema meetodiga arvutatud $\Delta H^\circ_{0(d)}$ väärtuste täpsus on adekvaatne eksperimendi tule-
 mustega. Ainult *n*-alkaanide uurimisel ei ole vaja arvestada C—H-sidemete panust, sest
 Bensoni viis seda parameetrit hinnata on kaheldav. CH_2 grupi inkremendi range kons-
 tantsuse põhjal nii $\Delta H^\circ_{0(d)}$ eksperimentaalväärtustes kui ka arvutatud väärtustes kõikide
 transkonfiguratsiooniga alküülstruktuuride korral on tehtud järeldus, et *n*-alkaanides ja
 alküülühendites küllalt kaugel heterogrupist ning isegi nende ioonides peab esinema
 sama laengujaotus. Palmi eelduste õigsuse korral on ahela keskel vesiniku laeng $-0,0696$
 elementaarset laenguühikut ja metüülrühmades $\sim 5\%$ väiksem. Süsiniku laeng on mää-
 ratav CH_2 ja CH_3 gruppide elektroneutraalsuse tingimusest. Kogu $\Delta H^\circ_{0(d)}$ väärtuste
 käsitus on tehtud Coulombi valemi põhjal.

P. PÖLDOJA and T. VIIK

ADDITIVITY IN THE FRAMEWORK OF ELECTROSTATIC MODEL

1. The enthalpy of formation of *n*-alkanes

The dependence of the enthalpy of formation of *n*-alkanes ($C_3H_8 \dots n-C_{17}H_{36}$) on the
 formal atomic charge is investigated with two methods of electrostatic model. According
 to the method by Palm the whole value of $\Delta H^\circ_{0(d)}$ is caused by electrostatic energy,
 since for the bond energy of hypothetical nonpolarized C—H radicals the Pauling arithme-
 tic mean postulate is valid. The method by Benson takes into account the additional
 contribution of formation of C—H bonds to the values of $\Delta^\circ_{0(d)}$. Accuracy of both methods
 in computing the values of $\Delta H^\circ_{0(d)}$ is close to experimental. Only in dealing with *n*-alkanes
 there is no need to take into account the contribution of C—H bonds the more so as the
 Benson's way of estimating the value of this parameter is questionable.

On the basis of strict constancy of the increment of CH_2 both in experimental
 values of $\Delta H^\circ_{0(d)}$ and in computed ones for all alkyl-structures with *trans*-configuration,
 it is deduced that in *n*-alkanes and in alkyl compounds far enough from the heterogroup
 and even in their ions the distribution of charge must be the same. If the assumptions
 of Palm are correct then in the middle part of chain the charge of hydrogen is
 $-0,0696$ elementary units and in methyl groups about 5% smaller. The charge of carbon
 may be determined from the condition of neutrality of CH_2 and CH_3 groups. All the
 values of $\Delta H^\circ_{0(d)}$ are considered in the framework of Coulomb formula.