

Szerves vegyületek szerkezettől függő energiája

FURKA Árpád¹

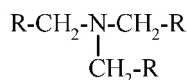
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Rózsa u. 23-25, 1077 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A szerves vegyületek energiatartalma elemi összetételükön kívül jelentős mértékben függ szerkezetüktől is. A szerkezettől való függés mértéke azonban annak ellenére ismeretlen volt, hogy kísérleti úton már több ezer vegyület energiatartalmát meghatározták, és képződési hőik formájában közzétették¹⁻³. A vegyületek abszolút energiatartalma nem ismert, ezért relatív értékeket adnak meg. Ilyen relatív értékek a képződési hőik, amelyek az energiatartalmat a vegyületet alkotó atomok elemi állapotához viszonyítják. Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy az elemi állapothoz zérus energiát rendelnek. Az ezen az alapon létrehozott termokémiai referenciarendszer teljesen logikus és a gyakorlatban jól működik. Az egyetlen kifogásolható dolog az, hogy a képződési hőben együtt jelenik meg a vegyület energiatartalmának az elemi összetételtől függő és a szerkezettől függő része. Az előbbi rész olyan nagy, hogy teljesen elfedi a vegyületek tulajdonságainak értelmezése szempontjából fontos második részt.

2. Egy alternatív termokémiai referenciarendszer

Ezen a helyzeten egy új, alternatív referenciarendszer bevezetésével lehetett segíteni, amelynek célja az, hogy hozza napvilágra a szerves vegyületek eddig eltemetett, szerkezettől függő energiatartalmát. Az új referencia-rendszerben a zérus energiát nem az elemekhez, hanem alkalmasan kiválasztott, gáz halmazállapotú referencia-vegyületekhez rendeljük: az el nem ágazó szénláncú alkánokhoz a metán kivételével, és ezeknek az alább feltüntetett szerkezetű származékaihoz: éterekhez, szulfidokhoz, alkil-halogenidekhez és trialkil-aminokhoz.



A továbbiakban is minden adat gáz halmazállapotú vegyületekre fog vonatkozni. Ezt az indokolja, hogy gáz-halmazállapotban a molekulák közötti kölcsönhatás, amely az elemi összetételtől is függ, nem játszik szerepet. Az új rendszerben a képződési hőket (ΔH_f°) relatív entalpiának (H_{rel}°) nevezett mennyiségek váltják fel, amelyek közvetlenül mutatják a szerkezettől függő energiát kJ/mol-ban.

A fenti feltételekből kiindulva ki lehetett számolni⁴⁻⁵, hogy az elemekhez mekkora energiaértékeket kell rendelni ahhoz, hogy a gáz halmazállapotú referenciavegyületek energiája zérus legyen. Az elemek relatív entalpiái alább vannak felsorolva. Az értékek kJ/mol-ban vannak megadva, és egyetlen atomra vonatkoznak.

C: -22,83 H: 21,724 O: 125,8 N: -89,3

S: -41,626 F: 198,06 Cl: 47,11 Br: 4,08

I: -53,8 C (gyémánt): -20,94

A szerkezettől függő energiát úgy számoljuk ki, hogy a vegyület képződési hőjéhez annyiszor adjuk hozzá egy-egy elem relatív entalpiáját, ahányszor a kérdéses elem előfordul a vegyület összegképletében. Példaként az etán szerkezettől függő energiájának kiszámítását mutatjuk be. Az etán összegképlete C_2H_6 .

$$\Delta H_f^\circ = -84,7 \text{ kJ/mol}, \quad \text{C} : -22,83 \quad \text{H} : 21,724$$

$$H_{rel}^\circ = -84,7 + 2 \times (-22,83) + 6 \times 21,724 = 0.0$$

Az etán relatív entalpiája, azaz szerkezettől függő energiája nulla, ami nem meglepő, hiszen az etán a funkciós csoporttal nem rendelkező referenciavegyületek közé tartozik. Az 1. Táblázatban van feltüntetve az első tíz el nem ágazó szénláncú alkán és primer alkohol relatív entalpiája, azaz szerkezettől függő energiája. Amint az 1. Táblázat mutatja, az alkánok energiatartalma – leszámítva az első tagot, a metánt – a referenciavegyületektől elvárható módon a kísérleti hibák határain belül zérus. A második oszlopban található adatok mutatják, hogy a képződési hőben milyen nagyok azok a ballasztok, amelyek a szerkezettől függő energiát elfedik. Az alkoholokban a hidroxilcsoport jelentős energiacsökkenést okoz. Ennek nagysága – ha a metanolt nem számítjuk – közel azonos nagyságú.

1. Táblázat. Az el nem ágazó szénláncú alkánok és a belőlük leszármaztatható elsőrendű alkoholok képződési hője és relatív entalpiája

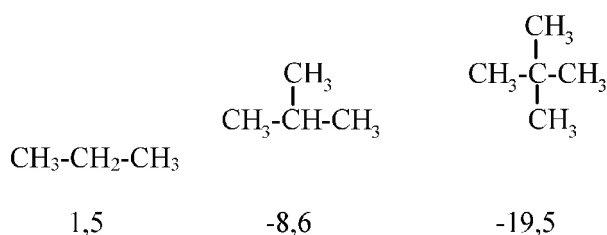
Vegyület	ΔH_f° kJ/mol	H_{rel}° kJ/mol	Vegyület	ΔH_f° kJ/mol	H_{rel}° kJ/mol
Metán	-74,9	-10,8	Metanol	-201,2	-11,3
Etán	-84,7	0	Etanol	-234,8	-24,3
Propán	-103,8	1,5	Propanol	-257,5	-26,3
Bután	-126,1	-0,2	Butanol	-274,4	-22,6
Pentán	-146,4	0,1	Pentanol	-298,0	-25,6
Hexán	-167,2	0	Hexanol	-319,6	-26,6
Heptán	-187,6	0,2	Heptanol	-334,8	-21,2
Oktán	-208,4	0	Oktanol	-357,1	-22,9
Nonán	-229,0	0	Nonanol	-377,0	-22,1
Dekán	-249,7	-0,1	Dekanol	-403,3	-27,8

¹ Tel.: 36-1782-8071, e-mail: afurka2@yahoo.com

3. Példák a vegyületek szerkezettől függő energiájára

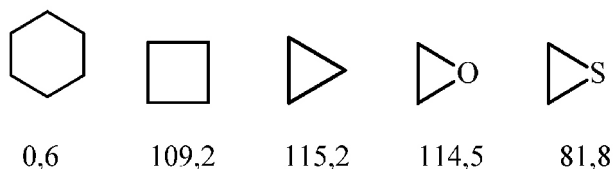
Az elkövetkező példák megmutatják, hogy a vegyületek relatív entalpiái milyen szemléletesen fejezik ki, a szerkezet és az energiatartalom közötti összefüggést.

Már régóta ismert volt, hogy az alkánok láncelágazásai, különösen, ha azok a láncvéghöz közeli szénatomról indulnak ki, csökkentik az energiatartalmat. Ezt eltérő szerkezetű izomer vegyületek képződési hőjének összehasonlításával lehetett kimutatni. A relatív entalpiák összehasonlítása ugyanerre az eredményre vezet akkor is, ha az összehasonlított vegyületek nem izomerek. Ezt mutatja az alábbi példa. A képletek alatt a relatív entalpiák értékei vannak feltüntetve kJ/mol-ban.

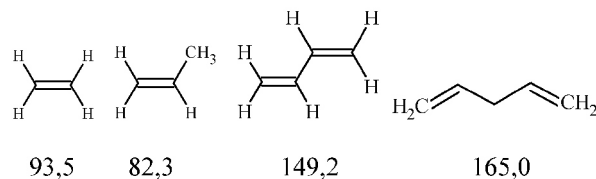


A 2,2-dimetil-propán alacsony energiatartalma leginkább úgy értelmezhető, hogy a központi szénatom kötésiállapota - minthogy négy másik szénatomhoz kapcsolódik, mint a gyémántban - a gyémántéhoz hasonló. Ennek megfelelően ez a szénatom a molekula energiatartalmához a gyémánt szénatom energiájához (-20,94 kJ/mol) közeli értékkel járul hozzá.

A ciklohexán relatív entalpiája, minthogy nincs benne feszültség, közel áll a nyílt láncú n-hexánéhoz (0). A többi vegyület feszült gyűrűs. Ez nyilvánul meg a relatív entalpiák magas pozitív értékeiben. Az is kitűnik, hogy az egyik szénatom helyettesítése oxigénatommal alig befolyásolja az energiatartalmat. Ha azonban kénatommal történik a helyettesítés, jelentős energiacsökkenés mutatkozik. Ez azt jelzi, hogy a kén kevésbé érzékeny a gyűrűfeszültségre, mint a szén vagy az oxigén.

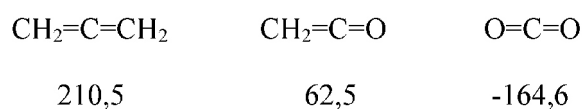


A képződési hő az alkének energiatartalmát sem tükrözi helyesen. Ezért kellett például, az etilén és a butadién energiatartalmát hidrogénezési hőjük révén összehasonlítani. Az etilén és a butadién relatív entalpiáját a képleteik alatti értékek mutatják. A butadién energia-tartalma sokkal kisebb, mint az etilén energiatartalmának kétszerese. Ez a különbség azonban nem tulajdonítható teljes mértékben a konjugációs kölcsönhatásnak. A propén energiatartalma azt mutatja, hogy ha az etilén egyik hidrogénatomját szénatommal helyettesítjük, annak jelentős energiacsökkentő hatása van.

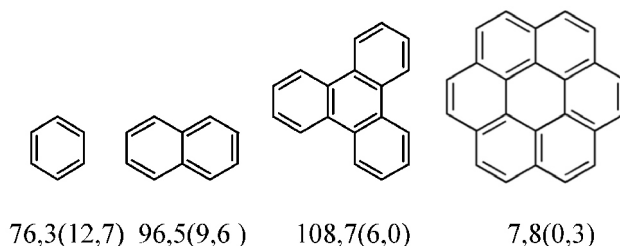


Ezért a butadién energiatartalmát az 1,4-pentadiénéhez célszerű hasonlítani. A kettő különbsége 15,8 kJ/mol, ez az energiacsökkenés tekinthető a konjugációs kölcsön-hatás következményének.

Az allén energiatartalma igen magas. Az egyik, majd a második metilénecsoport helyettesítése oxigénatommal, a keténe keresztül fokozatosan elvezet a rendkívül alacsony energiatartalmú széndioxidhoz.

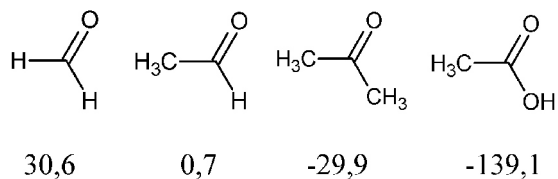


A benzol aromás elektronszerkezetének energiacsökkentő hatása van. Ennek mértéke azonban hosszú időn keresztül vitatott volt⁶⁻⁸. A relatív entalpia egyértelműen mutatja a benzol szerkezetétől függő energiatartalmát, amely bármely más vegyület energiatartalmával össze-hasonlítható. Így például az egyetlen telítetlen kötést tartalmazó etilén energiatartalma nagyobb (93,5 kJ/mol), mint a három telítetlen kötést tartalmazó benzol (76,3 kJ/mol). Ez meggyőzően mutatja az aromás elektron-rendszer energiacsökkentő hatását.

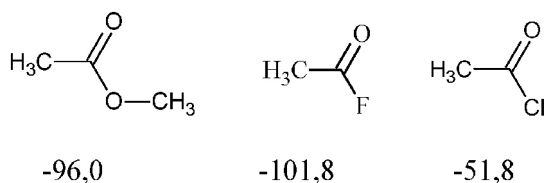


Megfigyelhető, hogy a kondenzált policiklusos aromás vegyületek esetében az egy szénatomra eső energia (zárójelben) annál kisebb, minél nagyobb azon szénatomok részaránya a molekulában, amelyek kizárólag más szénatomokhoz kapcsolódnak. Ezek a szénatomok hasonlóak az alacsony energiájú grafit szénatomjaihoz (-22,83 kJ/mol). Ezért jelenlétük a naftalinban, a trifenilénben és a koronénben, csökkenti az energiát.

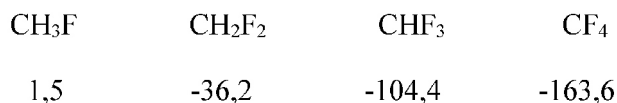
A formaldehid energiája jelentékeny pozitív érték, de jelentősen alacsonyabb, mint az etilén energiája. Ez azt mutatja, hogy a szén-oxigén kettős kötés az energia szempontjából kedvezőbb, mint a szén-szén kettős kötés. Ha a formaldehid egyik majd a másik hidrogénatomját metilcsoporttal helyettesítjük, az energiatartalom 30-30 kJ/mol-lal csökken. Drámai nagyságú energiacsökkenést azonban akkor tapasztalunk, ha a második hidrogén-atomot hidroxilcsoporttal helyettesítjük.



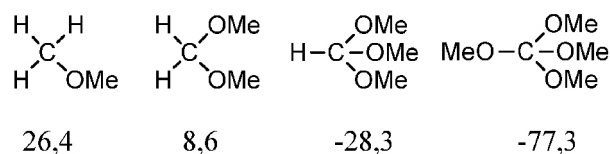
A karbonsavak energiatartalma nagyon alacsony, és közel annyira alacsony az észterek energiatartalma is. Az alacsony energiát az karbonilcsoport és a hozzá kapcsolódó oxigénatom közötti kölcsönhatás biztosítja. Ugyancsak erősen csökkenti az energiát a hidrogénatomnak fluoratommal történő helyettesítése is, sőt még az acetyl-klorid energiája is alacsonyabb, mint az acetone.



Régebről származó érdekes megfigyelés volt, hogy a metán lépésenkénti fluorozása során egyre nagyobb hő keletkezik. Ennek nyilván az az oka, hogy a fluorozás során egyre alacsonyabb energiatartalmú fluor-származékok képződnek.

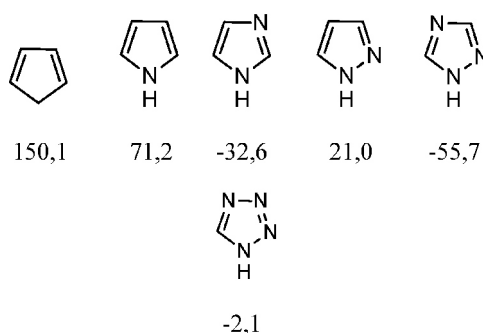


A metán fluorszármazékainak relatív entalpiái azt mutatják, hogy valóban ez a helyzet. Minél több fluoratom kapcsolódik ugyanahhoz a szénatomhoz, annál alacsonyabb az energia. A metoxi-metánok relatív entalpiái arról tanúskodnak, hogy az oxigénatomok hasonló szerepet töltenek be, mint a fluoratomok. Minél több oxigénatom kapcsolódik egy adott szénatomhoz, annál alacsonyabb az energia.



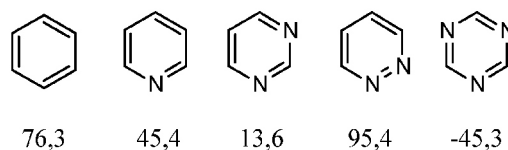
Erre lehet visszavezetni például, az acetálok és ketálok viszonylag alacsony energiatartalmát és közvetve magyarázatul szolgálhat arra is, hogy a cukrok miért képezhetnek ciklusos félacetálokat.

Az alábbi adatok azt mutatják, hogy a nitrogénatom úgy épülhet be az öttagú aromás gyűrűbe, hogy jelentősen csökkenti az energiatartalmat. Ez oda vezet, hogy három nitrogénatom az öttagú ciklusok energiáját a negatív tartományba viszi át. Ha azonban két egymással szomszédos nitrogénatom van a molekulában, az előnytelenebb mintha azok között szénatom van.

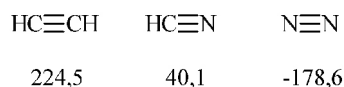


A tetrazol példa arra, hogy ha az ötös gyűrűben négy nitrogénatom mellett csupán egyetlen szénatom helyezkedik el, a relatív entalpia értéke még mindig a negatív tartományban van (-2,1).

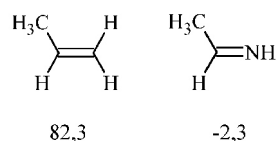
A benzolgyűrű szénatomjainak nitrogénatomokkal történő helyettesítése is energiacsökkenést okoz. Már a piridin energiatartalma is jelentősen alacsonyabb, mint a benzolé, a pirimidin pedig még alacsonyabb. A két szomszédos nitrogénatom azonban a piridazinban az energiát nemcsak a piridiné fölé emeli, hanem az magasabb a benzolénál is. A harmadik nitrogénatom azonban az s-triazinban a relatív entalpia értékét már a negatív tartományba viszi át.



A szénatom helyettesítése nitrogénatommal nemcsak az aromás rendszerek esetén eredményez energiacsökkenést. Példa erre az acetilén egyik szénatomjának helyettesítése nitrogénatommal. Az energiacsökkenés 184 kJ/mol! Ez annak a következménye, hogy a szénnel ellentétben a nitrogén esetében a hármas kötés a kedvezményezett. Ezt a következtetést tovább erősíti a nitrogénmolekula energiatartalma. Az acetilén második szénatomjának helyettesítése újabb nitrogénatommal, még az előbbinél is nagyobb, 219 kJ/mol energiacsökkenést idéz elő!



A propén és az acetaldimin energiatartalmának összehasonlítása azt mutatja, hogy a kettős kötésű szénatom helyettesítése nitrogénnel ugyancsak energiacsökkenést eredményez, azonban az energiacsökkenés kisebb.

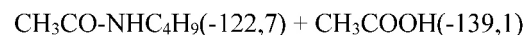


A nitrocsoportot tartalmazó vegyületek nagy energiatartalmúak. Jól példázzák ezt az alábbi nitro-metánok. Különösen nagy a tetranitro-metán energiatartalma. Több mint 700 kJ/mol!

CH ₃ -NO ₂	O ₂ N-CH ₂ -NO ₂	O ₂ N-C(NO ₂) ₃
125,7	286,5	708,1

kJ/mol), azonban a melléktermékként keletkező igen alacsony energiatartalmú ecetsav az egész folyamatot exotermmé változtatja.

$$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}(-156,9) + \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2(-33,7) =$$



$$\Delta H_r^o = -71,2 \text{ kJ/mol}$$

4. Szerves gyökök, kationok és anionok szerkezettől függő energiája

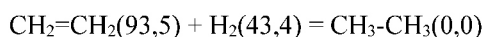
A molekulaszerkezet a szerves gyökök, kationok és anionok energiatartalmát is befolyásolja. Ahhoz, hogy ez kiderüljön, a gyökök relatív entalpiájából le kell vonni a metilgyök relatív entalpiáját, a kationokéból a metilkation relatív entalpiáját és az anionokéból pedig a metilanion relatív entalpiáját. Ami visszamarad az kizárólag a szerkezettől függő energia, ami egymással is és az anyavegyület energiájával is összehasonlítható. Az etilgyök, etilkation és az etilanion így leszarmaztatott energiája található a képletek alatt a második sorban. A metilcsoport jelenléte legnagyobb mértékben az etilkation energiáját csökkenti (-171,9 kJ/mol), az etilanionét pedig emeli (20,9 kJ/mol).

CH ₃ *	CH ₃ -CH ₂ *	CH ₃ ⁺	CH ₃ -CH ₂ ⁺	CH ₃ ⁻	CH ₃ -CH ₂ ⁻
186,8	182,9	1137,8	965,9	186,7	207,6
	-3,9		-171,9		20,9

Az alábbi adatokból az acetilgyök, acetilkation és acetilanion szerkezettől függő energiája hasonlítható össze egymással és az anyavegyület, az acetaldehid energiájával.

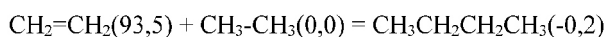
CH ₃ -CHO	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{O}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{-}{\text{C}}=\text{O}$
0,7	-51,1	-332,8	-90,7

Egy újabb alkalmazási lehetőséget jelent, hogy a vegyületek relatív entalpiájának ismeretében könnyen kimutatható, hogy a kémiai átalakulások reakcióhőjéhez milyen mértékben járulnak hozzá a kiindulási vegyületek és a termékek. Nézzük például az etilén hidrogén- addícióját (a relatív entalpiákat a képletek mellett záró-jelben találjuk). A reakcióhő két tételből tevődik össze: a kiindulási etilén és a kiindulási hidrogén energiájából.



$$\Delta H_r^o = -136,9 \text{ kJ/mol}$$

A következő hipotetikus reakcióban az etilénre hidrogén helyett etán addicionálódik. Ez esetben a reakcióhő kizárólag az etilén átalakulásából származik. Ez az adat különben megerősíti azt, hogy az etilén relatív entalpiája helyesen tükrözi annak energiatartalmát.



$$\Delta H_r^o = -93,7 \text{ kJ/mol}$$

A következő átalakulás a butil-amin acilezése. Ha csak a kiindulási butil-amin és ecetsavanhidrid, továbbá a termék savamid relatív entalpiáit vennénk figyelembe a reakcióhő kiszámításánál, a reakció endotermnek adódna (67,9

4. Összefoglalás

A tradicionális termokémiai referenciarendszerben a vegyületek energiáját az elemek energiájához viszonyítva adják meg és képződési hő formájában fejezik ki. Ennek következtében a képződési hő két részletből tevődik össze: az elemi összetételtől függő részből és a szerkezettől függő részből. Azért, hogy a szerkezettől függő energiákhoz el lehessen jutni, egy alternatív referenciarendszert kellett alkotni. Ebben a rendszerben a zérus energiát az elemek helyett alkalmasan kiválasztott referenciavegyületekhez rendeltük: a gáz halmazállapotú n-alkánokhoz a metán kivételével, és ezek oxigént, nitrogént, ként vagy halogént tartalmazó származékaihoz, éterekhez, trilakil-aminokhoz (a trimetil-amin kivételével), szulfidokhoz és alkil-halogenidekhez. A képződési hőket relatív entalpiák váltják fel, amelyek közvetlenül kifejezik a szerves vegyületek szerkezettől függő energiáját. Annak érdekében, hogy a referenciavegyületek relatív entalpiája zérus vagy ahhoz közeli érték legyen, az elemekhez a következő (számítások útján meghatározható) relatív entalpiaértékeket kell rendelni:

$$\text{C: } -22,83; \text{H: } 21,724; \text{O: } 125,85; \text{N: } -89,3; \text{S: } -41,626$$

$$\text{F: } 198,06; \text{Cl: } 47,11; \text{Br: } 4,08; \text{I: } -53,8.$$

Ezek az értékek egyetlen atomra vonatkoznak és kJ/mol-ban vannak kifejezve. A vegyületek relatív entalpiáját (H_{rel}^o) úgy számoljuk ki, hogy a képződési hőhöz (ΔH_f^o) annyiszor adjuk hozzá egy-egy elem relatív entalpiáját, ahányszor a kérdéses elem szerepel a vegyület összegképletében. Példaként szolgáljon az etán relatív entalpiájának kiszámítása:

$$H_{rel}^o = -84,7 + 2x(-22,83) + 6x21,724 = 0.$$

Alább szemléltetjük más vegyületek szerkezettől függő energiáit is. Az energiák értékei a vegyület neve után zárójelben vannak feltüntetve, kJ/mol-ban. Propán (1,5), 2-metil-propán (-8,6), 2,2-dimetil-propán (-19,5), ciklohexán (0,6), ciklobután (109,2), ciklopropán (115,2), etilén-oxid (114,5), etilén-szulfid (81,8), etilén (93,5), 1,3-butadién (149,2), 1,4-pentadién (165,0), allén (210,5), ketén (62,5), szén-dioxid (-164,6), benzol (76,3), naftalin (96,5), trifenilén (108,7), koronén (7,8), formaldehid (30,6), acetaldehid (0,7), acetón (-29,9), ecetsav (-139,1), metil-acetát (-96,0), acetil-klorid (-51,8), metil-fluorid (1,5), difluor-metán (-36,2), trifluor-metán (-104,4), tetrafluor-metán (-163,6), dimetil-éter (26,4), dimet-oxi-metán (8,6), trimetoxi-metán (-28,3), tetra-metoxi-metán (-77,3), ciklopentadién (150,1), pirrol (71,2), imidazol (-32,6), pirrazol (21,0), 1,2,4-triazol (-55,7), tetrazol (-2,1), piridin

(45,4), pirimidin (13,6), piridazin (95,4), s-triazin (-45,3), acetilén (224,5), hidrogén-cianid (40,1), N₂ (-178,6), propén (82,3), acetaldimine (-2,3), nitro-metán (125,7), dinitro-metán (286,5), tetranitro-metán (708,1).

A szerkezettől függő energia kiszámítását ki lehet terjeszteni szerves gyökökre, kationokra és anionokra is. A gyökök kiszámított relatív entalpiájából le kell vonni a metilgyök relatív entalpiáját, a kationokéból a metilkation relatív entalpiáját és az anionokéból a metilanion relatív entalpiáját. Ami visszamarad az kizárólag a szerkezettől függő energia. A példaként bemutatandó energiák értékei a nevek után zárójelben vannak feltüntetve és kJ/mol-ban értendők. Etilgyök (-3,9), etilkation (-171,9), etilanion (20,9), acetilgyök (-51,1), acetilkation (-332,8), acetilanion (-90,7).

A vegyületek relatív entalpiái annak kimutatására is felhasználhatók, hogy a szerves átalakulások reakcióhőjéhez a kiindulási vegyületek és a termékek energiája milyen mértékben járul hozzá. Így például kimutatható, hogy az etilén -136,9 kJ/mol-os hidrogénezési hője két komponensből áll össze: az etilén 93,5 kJ/mol és az elemi hidrogén 43,4 kJ/mol relatív entalpiájából, amely felszabadul a hidrogén addíciója során.

Ha az etilénre hidrogén helyett etán adicionálnánk és ezúton bután keletkezne, a 93,7 kJ/mol-os reakcióhő gyakorlatilag csupán az etilén relatív entalpiájából származna.

Structure dependent energy of organic compounds

In order to bring to light the structure dependent energy of organic compounds hidden in the experimentally determined heats of formation, an alternative thermochemical reference system was introduced. The reference substances replacing the elements are n-alkanes (except methane) and their derivatives: ethers, sulfides, trialkyl amines, and alkyl halides.

In the alternative reference system the heats of formation are replaced by relative enthalpies (-s) that directly express the structure dependent energies. The relative enthalpies of the elements (each for one atom, and expressed in kJ/mol) are:

C: -22.83 H: 21.724 O: 125.85 N: -89.3

S: -41.626 F: 198.06 Cl: 47.11 Br: 4.08

I: -53.8

The relative enthalpy of compounds is calculated from the heat of formation by adding to it the above values taking into account the elemental composition of the compound. Example is ethane:

$$H_{rel}^o = -84.7 + 2x(-22.83) + 6x21.724 = 0.0$$

Examples of structure dependent energies of other compounds (expressed in kJ/mol): Propene (1.5), 2-methylpropene (-8.6), 2,2-dimethylpropene (-19.5), cyclohexane (0.6), cyclobutane (109.2), cyclopropane (115.2), ethylene oxide (114.5), ethylene sulfide (81.8), ethylene (93.5), 1,3-butadiene (149.2), 1,4-pentadiene (165.0) allene (210.5), ketene (62.5), carbon dioxide

A fentebb bemutatott eredmények azt igazolják, hogy a relatív entalpiák jelentős mértékben járulnak hozzá a szerves vegyületekről szóló ismereteink bővítéséhez. Részletesebb leírást a korábbi közlemények tartal-maznak⁹⁻¹².

Hivatkozások

1. Cox, J. D.; Pilcher, G. *Thermochemistry of Organic Compounds*, Academic Press: London, New York, **1970**.
2. Stull, D. R.; Westrum, E. F. Jr.; Sinke, G. C. *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds* Wiley: New York, **1969**.
3. <http://webbook.nist.gov/chemistry>
4. Furka, Á. *Croatica Chemica Acta* **1983**, 56, 199.
5. Furka, Á.; Czimer, I. *Structural Chemistry* **1993**, 4, 327. <https://doi.org/10.1007/BF00681207>
6. Klages, F. *Chem. Ber.* **1949**, 358 <https://doi.org/10.1002/cber.19490820411>
7. Dewar, M. L. S. *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw, New York, **1969**, pp 173-177.
8. Furka, Á.; Sebestyén, F. *Croatica Chemica Acta* **1980**, 53, 555.
9. Furka, Á. *Struct. Chem.* **2009**, 20, 587–604. <https://doi.org/10.1007/s11224-009-9449-5>
10. Furka, Á. *Struct. Chem.* **2009**, 20, 605–616. <https://doi.org/10.1007/s11224-009-9450-z>
11. Furka, Á. *Struct. Chem.* **2009**, 20, 781–788. <https://doi.org/10.1007/s11224-009-9467-3>
12. Furka, Á. *Struct. Chem.* **2017**, 28, 309-316. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0754-5>

(-164.6), benzene (76.3), naphthalene (96.5), triphenylene (108.7), coronene (7.8), formaldehyde (30.6), acetaldehyde (0.7), acetone (-29.9), acetic acid (-139.1), methyl acetate (-96.0), acetyl chloride (-51.8), fluoromethane (1.5), difluoromethane (-36.2), trifluoromethane (-104.4), tetrafluoro-methane (-163.6), dimethyl ether (26.4), dimethoxymethane (8.6), trimethoxymethane (-28.3), tetramethoxymethane (-77.3), cyclopentadiene (150.1), pyrrole (71.2), imidazole (-32.6), pyrazole (21.0), 1,2,4-triazole (-55.7), tetrazole (-2.1), pyridine (45.4), pyrimidine (13,6), pyridazine (95.4), s-triazine (-45.3), acetylene (224.5), hydrogen cyanide (40.1), N₂ (-178.6), propene (82.3), acetaldimine (-2.3), nitromethane (125.7), dinitromethane (286.5), tetranitromethane (708.1).

The alternative reference system can be extended to organic radicals, cations and anions, too. From the relative enthalpy of the radicals, cations and anions the relative enthalpy of methyl radical, methyl cation and methyl anion is subtracted, respectively, and what remains is the structure dependent energy. Examples in kJ/mol: ethyl radical (-3.9), ethyl cation (-171.9), ethyl anion (20.9), acetyl radical (-51.1), acetyl cation (-332.8), acetyl anion (-90.7).

The relative enthalpies also make possible to show how the energy of reactants and products contribute to the heats of reactions. The heat of the hydrogen addition to ethylene, for example, has two components. These are the relative enthalpy of ethylene and that of the elemental form of hydrogen. These energies are evolving in the reaction and form the heat of reaction.