

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УЧЕНИЯ О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ
АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ**

Б. В. ТРОНОВ

**Учение о взаимном влиянии атомов как составная часть теории
химического строения**

Великий русский органик А. М. Бутлеров, основоположник теории химического строения, уже в первой своей работе [5, 68—81] дает определение химического строения и говорит дальше:

„Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением“. Детализируя это положение, он ставит вопрос о том, что свойства каждого атома в молекуле определяются не только природой этого атома и атомов, непосредственно с ним связанных, но зависят и от атомов более отдаленных:

„... дальнейшее развитие выраженного здесь воззрения укажет, насколько высказанное правило недостаточно и какое взаимное влияние могут оказывать два атома, находящиеся внутри одной и той же химической частицы, но химически не действующие непосредственно друг на друга“.

Эти мысли были высказаны Бутлеровым еще в 1861 г. (доклад на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в г. Шпейере и статья в „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie“) и в 1862 г. (статья „О химическом строении веществ“, опубликованная в „Ученых записках Казанского университета“).

Вся последующая научная деятельность А. М. Бутлерова была посвящена главным образом укреплению и развитию теории химического строения, и во многих его работах мы находим новые указания на взаимное влияние всех атомов в молекуле, пояснение этой идеи на конкретных примерах и некоторые правила, говорящие о том, как именно влияют атомы друг на друга в тех или иных органических соединениях. В статье „О третичном изобутильном алкоголе (триметилированном метильном алкоголе)“ [5, 119—137] есть указание на различие в свойствах водорода, связанного с кислородом или углеродом, а также в свойствах гидроксила в этиловом спирте и уксусной кислоте и хлора в хлористом этиле и хлористом ацетиле. В большой статье „Современное значение теории химического строения“ [5, 410—434] учение о взаимном влиянии атомов развито наиболее подробно. А. М. Бутлеров указывает, что атомы водорода в воде, хлористом водороде и метане:



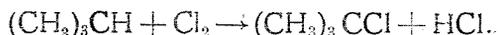
резко различны по своему химическому характеру. В молекуле метана водороды совершенно неспособны к прямому замещению на какой-либо металл, водород воды замещается при действии натрия, для выделения водорода из хлористого водорода достаточно и менее энергичных металлов, например, цинка или железа. Зато в метане водородные атомы довольно легко замещаются при действии хлора.

Эти примеры иллюстрируют зависимость свойств водорода от того атома, с которым он непосредственно соединен. Разбирая затем строение молекулы хлористого метилена CH_2Cl_2 , Бутлеров замечает, что и здесь, хотя атомы водорода и хлора прямо друг с другом не связаны, но несомненно между ними существует зависимость—зависимость другой категории, которая тоже достаточно ясно проявляется в химических свойствах. Так, соединение углерода с одним хлором CCl не реагирует с растворами серебряных солей; если же часть сродства углеродного атома насыщена кислородом, то получится вещество, энергично и быстро реагирующее с растворами серебряных солей.

Бутлеров делает вывод: „Итак, совершенно неосновательно упрекают учение о химическом строении в том, что оно, рассматривая порядок связи между элементарными атомами в частице, ведет к игнорированию взаимного влияния атомов, которые между собою, как выражаются обыкновенно, непосредственно не соединены“.

Таким образом, сам основоположник теории химического строения смотрел на свою теорию шире, чем это делали некоторые западно-европейские ученые. Он не считал, что теория химического строения имеет чисто формальный характер, а видел в структурных формулах глубокий внутренний смысл, старался разобраться во влиянии на свойства каждого атома состава и строения всей молекулы в целом.

В работе „О производных тримэтилкарбинола“ [5, 180—207], относящейся к 1867 году, Бутлеров приходит—хотя только на одном примере—к важной частной закономерности, касающейся взаимного влияния атомов в молекулах. Он заметил, что „при охлорении тримэтилформена (т. е. триметилметана) действию хлора подвергается тот пай водорода, который соединен с углем, связанным с остальными тремя паями углерода, т. е. пай водорода, соединенный с углем, наименее гидрогенизированным“:



Учение о взаимном влиянии атомов получило особенное развитие в работах В. В. Марковникова, ближайшего ученика А. М. Бутлерова. В своей докторской диссертации „Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях“ [10] Марковников писал:

„Вопрос о влиянии элементарных атомов на направление химических реакций сложного тела принадлежит к числу самых животрепещущих вопросов современной химии и, как уже было замечено, овладевает более и более вниманием химиков. Он должен был естественно возникнуть, как скоро большинством было усвоено учение о химическом строении, и является непосредственным продолжением этого учения“.

Дальше идет следующая характеристика взаимоотношения этих теорий: „Определяя в коротких словах их взаимные отношения, можно сказать, что теория строения есть внешний механизм, действия которого направляются и регулируются теорией взаимного влияния атомов. Это есть та внутренняя причина, дающая смысл всем проявлениям механизма“.

Определяя конкретные задачи химиков в развитии учения о взаимном влиянии атомов, Марковников указывал, что первым этапом здесь должно быть изучение наиболее яркого проявления взаимного влияния на примерах наиболее характерных реакций.

Самим Марковниковым в указанной работе были рассмотрены реакции замещения водорода в предельных углеводородах и кислородсодержащих соединениях, реакции присоединения к непредельным углеводородам и образование этиленовых углеводородов путем выделения некоторых атомов из сложных молекул.

О замещении водорода галогенами В. В. Марковников дает следующие правила:

„В предельных углеводородах водороды, принадлежащие углеродным ядам, наиболее потратившим своего средства на связь с другими углеродами, легче подвергаются замещению сравнительно с другими“. Дальше о влиянии кислорода: „Замещению подвергаются всегда водородные яды, находящиеся под ближайшим влиянием кислорода“.

Всем известно правило Марковникова, говорящее о направлении реакций присоединения у непредельных углеводородов: водород становится к более гидрогенизированному углеродному атому, галоген, кислотный остаток, гидроксил — к менее гидрогенизированному. Что касается реакций отщепления, то Марковников прежде всего показал, что отщепление атомов происходит всегда от разных атомов углерода, а не от одного, как думали некоторые ученые. Это послужило важным доводом в пользу положения о двойных и тройных связях — положения, окончательно введенного в науку А. М. Бутлеровым в 1870 г. [5, 231—253] на основании результатов исследования реакций бромистого изокротила



К проблеме взаимного влияния атомов в этой части работы Марковникова относится оказавшееся неверным положение, что водород уходит от наиболее гидрогенизированного углеродного атома например, иод—2—бутан при отщеплении водистого водорода будто бы должен давать бутен—1:



Это положение было выведено из ошибочных литературных данных. А. М. Зайцев [6] доказал, что на самом деле водород отрывается от менее гидрогенизированного звена углеродной цепи, т. е. реакции отщепления идут так, как следовало ожидать, имея в виду сформулированную самим же Марковниковым закономерность процессов замещения. Чем меньше водородов связано с данным углеродным атомом, тем легче эти водороды уходят.

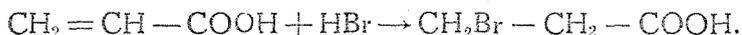
Русские химики конца 19-го века, ученики и последователи А. М. Бутлерова, вывели еще ряд правил, касающихся направления реакций органической химии.

Выдающимся достижением западно-европейских ученых конца 19-го века в изучении проблемы взаимного влияния атомов были правила замещения, касающиеся реакций ароматических соединений. Было выяснено, что направление реакций замещения у гомологов и производных бензола определенным образом зависит от природы первого заместителя, уже имеющегося при бензольном кольце. Одни заместители, так называемые заместители 1-го рода, например, галогены, углеводородные радикалы, группы OH, NH₂, ориентируют главным образом в орто- и пара-положения, другие — заместители 2-го рода, например, группы NO₂, SO₂OH, COOH, CN, направляют в мета-положение. Эта закономерность была подмечена Гюбнером в 1875 г., более подробно развита Нольтингом в 1876 г.

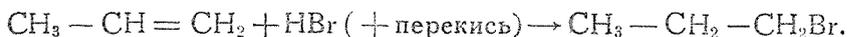
В общем к концу 19-го века органическая химия накопила уже довольно много материала по вопросу о взаимном влиянии атомов. Из отдельных, иногда больших групп фактов выводились определенные правила, приносящие большую пользу в практической работе химиков. Эти правила позволяли лучше ориентироваться в способах получения органических веществ, до некоторой степени заранее предвидеть свойства новых, еще не полученных соединений и судить о том, какие соединения должны оказаться практически полезными.

Недостатком известных в то время конкретных закономерностей в этой области было то, что эмпирическое правило имеет силу только для того круга явлений, из изучения которого оно выведено. Например, правило Марковникова говорит, что при реакциях присоединения у непредельных углеводородов водород присоединяющегося реагента становится к более

гидрогенизированному углеродному атому, а галоген, другие кислотные остатки, гидроксил—к менее гидрогенизированному. Но это правило обобщило результаты опытов, сделанных далеко не со всеми непредельными соединениями и только в определенных условиях. Как пойдет реакция, например, с непредельной карбоновой кислотой или с непредельными углеводородами, но в других условиях и нельзя ли изменить условия так, чтобы она пошла в ином направлении,—об этом мы, руководствуясь только правилом Марковникова, ничего не могли бы сказать. Впоследствии стало известно, опять из прямых опытов, что у непредельных кислот присоединение идет не по правилу Марковникова:



Оказалось, что непредельные углеводороды в присутствии перекисей реагируют с кислотами тоже в другом направлении:



В химии ароматических соединений правила замещения говорили, что при хлорировании хлорбензола в обычных для проведения этой реакции условиях образуются главным образом орто- и пара-дихлорбензолы, но нельзя ли как-нибудь приготовить мета-дихлорбензол и как для этого нужно изменить условия хлорирования,—опять ничего нельзя было сказать. Дальнейшие опыты показали, что образованию мета-производного здесь способствует высокая температура.

Предсказательные возможности теории химического строения вместе с примыкающими к ней эмпирическими правилами были довольно велики, но можно было надеяться еще больше повысить эти возможности, если дать эмпирически находимым правилам теоретическое обоснование. Для теоретического обоснования правил, определяющих направление реакций, говорящих о зависимости хода реакций от состава и строения реагирующих веществ и от различных внешних факторов, надо было выяснить происхождение силы химического сродства, найти связь этой силы с другими силами природы. А это можно было сделать только после выяснения строения атомов.

Электронная и волновая теории строения атомов и молекул

Развитие электронных представлений о строении атомов и молекул

Уже к началу 19-го века была установлена связь химических явлений с электричеством. В 1800 г. Никольсон и Карлейль разложили воду действием электрического тока. Вскоре был осуществлен электролиз щелочей и солей. Эти факты привели к появлению электрохимических теорий Дэви, Берцелиуса, М. Г. Павлова, говоривших о том, что химические связи возникают благодаря притяжению разноименных электрических зарядов. Потом идея электрического происхождения химических сил на долгое время заглохла и снова стала развиваться только в конце 19-го и начале 20-го века на основе новых открытий физики и химии.

Было доказано, что атомы химических элементов, действительно, состоят из частей, имеющих положительные и отрицательные электрические заряды. Были найдены и изучены отделенные от химических атомов частички отрицательного электричества—электроны. Что касается положительного заряда, то в самом начале 20-го века Дж. Дж. Томсон предположил, что все пространство атома (линейные размеры порядка 10^{-8} см) занято положительным электрическим полем; в этом положительном поле расположены очень малые по объему электроны (линейные размеры порядка 10^{-13} см).

В 1911 г. Резерфорд показал, что положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в центральной части его, в атомном ядре, линейные размеры которого $10^{-13} - 10^{-11}$ см. Вокруг ядра должны двигаться по замкнутым орбитам электроны. Бор в 1913 г. уточнил ядерную модель атома, приняв, что для электрона в атоме возможен только определенный прерывистый ряд орбит. Этим были объяснены прежде всего линейчатые спектры элементов. Получили объяснение, по крайней мере в общих чертах, и химические свойства элементов. Было доказано, что периодичность в изменении свойств с возрастанием атомного веса обусловлена именно слоистым построением электронной оболочки атома. В химических реакциях непосредственно участвуют только электроны внешнего слоя, так называемые валентные, число которых бывает от 1 до 8. После заполнения внешнего слоя до 8 электронов (октет) следующие электроны образуют новый слой.

Согласно первой теории Бора, несколько видоизмененной Косселем, электроны каждого слоя атома движутся по общей круговой орбите. Дальше были введены в модель атома эллиптические электронные орбиты, затем было принято, что плоскости орбит отдельных электронов располагаются под некоторыми углами друг к другу. Например, четыре валентных электрона атома углерода движутся по отдельным эллиптическим орбитам, плоскости которых параллельны плоскостям тетраэдра, описанного вокруг ядра атома.

В атомной физике было принято положение о четырех квантовых числах, определяющих движение электрона, причем в атоме не может быть двух электронов, у которых совпадали бы все четыре квантовых числа (принцип Паули). В наглядном представлении первое квантовое число определяет радиус круговой или большую полуось эллиптической орбиты, второе квантовое число определяет эксцентриситет орбиты, третье число связано с углами между плоскостями электронных орбит и четвертое выражает направление вращения электрона вокруг собственной оси („спин“).

Первой детально разработанной электронной теорией, которая объясняла возникновение химических связей между атомами, образование молекул, была ионно-электронная теория, основанная на модели атома Томсона. Наиболее подробно развили эту теорию и широко применили ее в химии наши ученые А. М. Беркегейм в Москве [4] и Я. И. Михайленко в Томске [11].

Согласно ионно-электронной теории, всякая связь между двумя атомами имеет электростатическую природу и возникает благодаря переходу электрона от одного атома к другому. Общая схема образования связи:

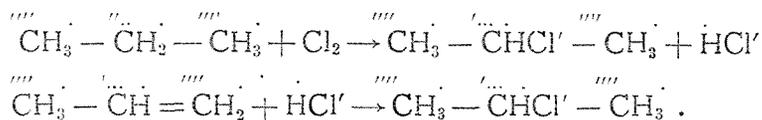


В сокращенном выражении имеем, например, для двух атомов водорода: $H + H \rightarrow H \cdot H'$, т. е. атомы превращаются в положительный и отрицательный ионы, которые притягивают друг друга электростатической силой.

Для многовалентных элементов ионно-электронная теория допускала возможность появления различных зарядов в частях атома, соответствующих отдельным единицам сродства. Например, хлористый метил по этой теории имеет строение ${}^{\ominus}C\overset{\oplus}{H}_3Cl'$, т. е. атом углерода в трех своих частях, обращенных к водородам, имеет избыточные отрицательные заряды (благодаря переходу электронов от водородных атомов); с четвертой стороны углерод, напротив, потерял свой электрон, отдав его хлору, как более электроотрицательному.

Ионно-электронная теория хорошо объяснила многие факты органической химии. Например, сформулированные Марковниковым правильности

в ходе реакций замещения у предельных углеводородов и присоединения у углеводородов ряда этилена становятся понятными, если написать:



Однако в более сложных случаях выводы этой теории иногда противоречат фактам. Большим принципиальным недостатком ионно-электронной теории было то, что она приписывала электростатическое происхождение всем связям и притом принимала, что при образовании связи между всякими атомами, в том числе и совершенно одинаковыми, обязательно один атом отдает другому электрон. Между тем опыт не давал никаких указаний на то, чтобы, например, связь между атомами водорода в молекуле H_2 имела ионный характер.

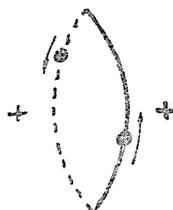
В 1914 г. Томсон указал на возможность возникновения связи иного типа — электростатической же, но нейтральной. Если атом состоит из противоположных электрических зарядов, то два атома могут стать таким образом, что положительный заряд первого окажется ближе к отрицательному заряду второго, а отрицательный заряд первого ближе к положительному второго.



Так как сила электростатического взаимодействия тем больше, чем ближе друг к другу находятся заряженные тела, то в такой системе притяжение будет преобладать над отталкиванием и атомы соединяться в молекулу.

Эта теория была детально развита, в частности в применении к органической химии Шишковским, но широкого распространения в науке не получила, так как к этому времени появились более совершенные теории.

Бор в 1913 г. обратил внимание на то, что в образовании химических связей могут участвовать не только электростатические силы, но и электромагнитные. Допустим, что два атома, например, водорода, приблизятся друг к другу так, что электронные орбиты будут параллельны и электроны движутся по ним в одну сторону. Тогда между атомами возникнет электромагнитное притяжение, как между параллельными проводниками с одинаковым направлением тока. В результате атомы должны соединиться в одну систему, в которой положительные ядра находятся на некотором расстоянии друг от друга, а электроны движутся по общей орбите, плоскость которой расположена между атомными ядрами и перпендикулярна прямой, соединяющей ядра. Так построена первая боровская модель молекулы водорода:



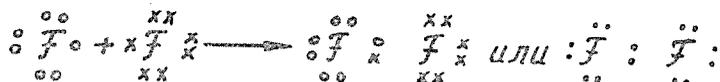
Большое распространение у химиков получила октетная теория Льюиса и Лангмюира, согласно которой электроны в атомах по большей части располагаются по углам кубов. У атомов инертных газов, кроме гелия, во внешнем слое имеется полный октет электронов, т. е. заняты все углы куба. Отсюда неспособность к реакциям. Атом щелочного металла имеет

во внешнем слое один электрон и очень легко его отдаст. Атом галогена имеет семь валентных электронов, т. е. ему не хватает одного электрона для образования устойчивой кубической системы октета. Такие атомы должны поэтому легко реагировать друг с другом.

Напишем реакцию между натрием и фтором в сокращенных электронных формулах, которыми теперь обычно пользуется электронная химия. Знаком химического элемента обозначают не атом, а положительную часть его, которая останется, если от атома отнять все валентные электроны. Электроны обозначают точками. Натрий и фтор реагируют так:

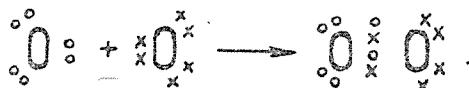


Так возникает ионная или электровалентная связь. Но атомы могут соединиться и иначе, оставаясь нейтральными. Например, при соединении двух атомов фтора каждый из них дополняет свой валентный слой до октета, притянув электрон другого атома и в то же время сохраняя все свои электроны. Получается система из двух кубов с общим ребром. Обозначая электроны одного атома кружками, другого — крестиками, имеем:



в обычных электронных формулах.

При образовании двойной связи происходит обобществление четырех электронов, и валентные кубы атомов получают общую грань

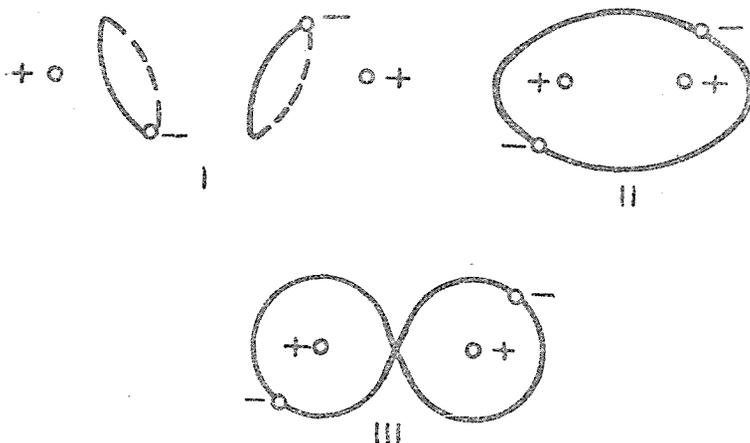


В теории Льюиса ценно четкое указание на то, что простая связь (ковалентная) возникает за счет обобществления двух электронов, двойную связь образуют четыре электрона, тройную — шесть электронов. В первоначальных представлениях Бора по этому вопросу не было чего-либо определенного. Так, в молекуле воды каждая связь водорода с кислородом была представлена возникшей за счет трех электронов. Недостатком теории Льюиса было то, что она по существу игнорировала движение электронов. Льюис говорил только, но довольно туманно, что электроны колеблются около точек, лежащих в углах куба.

В 1921—22 гг. Бор разработал вторую теорию строения атомов. Он принял, в согласии с фактами физики, что электроны движутся по отдельным орбитам.

Когда два атома соединяются друг с другом, обобществляя пару электронов, эти электроны тоже должны двигаться по-разному. О форме электронных орбит при ковалентной связи были высказаны следующие мнения:

- 1) электроны движутся по отдельным круговым орбитам, наклоненным друг к другу под некоторым углом (I);
- 2) электроны движутся по эллипсам или эллипсу, в фокусе которого находятся атомные ядра (II);
- 3) электроны движутся по восьмерке, тоже охватывающей оба ядра (III)

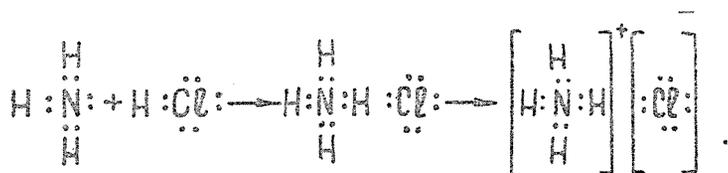


Последняя схема наиболее вероятна. При этом орбита, может быть, является общей для двух электронов, но последние имеют противоположные «спины».

В общем, в результате работ многих ученых в химии были приняты следующие представления об электронных типах химической связи.

Простая валентная связь бывает электровалентной (ионной, гетерополярной) и ковалентной (нейтральной, гомеополярной). При образовании электровалентной связи один атом отдает другому электрон. Ковалентная связь возникает за счет двух электронов, по одному от каждого атома, причем электроны начинают двигаться по орбите, охватывающей оба атомных ядра. Ковалентная связь может быть неполярной, например, в молекуле H_2 с совершенно одинаковыми атомными ядрами, и полярной, например, в молекуле HCl , где электроны значительно сильнее притягиваются ядром хлора, что приводит к несимметрической форме орбиты.

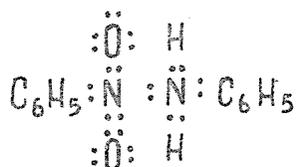
Комплексная или координационная связь возникает за счет притяжения между неподеленной парой электронов какого-либо атома одной молекулы и недостаточно окруженным электронами атомным ядром другой молекулы. Основным признаком этой связи является то, что образующие ее электроны принадлежат только одному атому; характер же образовавшейся связи может быть различным. В аммониевых солях мы имеем:



Молекулы аммиака и хлористого водорода соединились благодаря притяжению между неподеленной парой электронов азота и недостаточно охваченным электронами протоном хлористого водорода. Потом этот протон совсем ушел из орбиты электронов, связывавших его с хлором, и электроны неподеленной пары азота стали в своем движении захватывать новый протон. В результате возникла связь N с H, совершенно одинаковая с остальными тремя азотно-водородными связями. Эту связь можно назвать ковалентной комплексной связью.

В других случаях образование комплексной связи ограничивается электростатическим притяжением без охвата электронами нового атомного ядра.

Например, в комплексе нитробензола с анилином



неподеленная пара электронов аминного азота притягивается к азоту нитрогруппы, но, повидимому, электроны этой пары в своем движении охватывают только ядро азота молекулы анилина. Такая связь между двумя атомами может быть названа электровалентной комплексной связью.

Разные по электронному характеру связи бывают и в комплексных молекулах или ионах, как будто совершенно аналогичных по составу. Так, физическими методами исследования было доказано, что комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеет ковалентное строение, а ион $[\text{FeF}_6]^{3-}$ построен электрорвалентно.

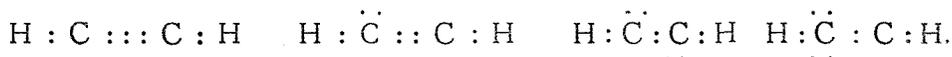
В образовании двойной связи участвуют четыре электрона. Эта связь тоже может иметь различный характер. В молекуле этилена двойная связь, как показывают результаты физических исследований (например, дипольный момент равен нулю), ковалентна, т. е. все электроны ее движутся вокруг обоих атомных ядер: $\text{H} : \text{C} :: \text{C} : \text{H}$



В некоторых соединениях с двойной связью орбиты двух электронов охватывают оба атомных ядра, другая же пара электронов движется только вокруг одного ядра. Такую связь называют полуполярной или семиполярной. Ее принимают, например, в нитрогруппе между азотом и одним из кислородных атомов (см. выше). В структурных формулах полуполярную связь часто обозначают одной чертой и знаками + и — на атомах: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}^+-\text{O}^-$



Электронное строение молекул с тройной связью может быть еще более разнообразным. Можно представить, например, для ацетилена следующие построения:



Кроме того, ацетилен может переходить еще в таутомерную форму $\text{C}=\text{CH}_2$ с двухвалентным углеродом. Это разнообразие в электронных построениях может быть причиной некоторых противоречий в данных о химических свойствах этиленовых и ацетиленовых углеводородов. Согласно теории напряжения, тройная связь должна разрываться легче двойной, на самом же деле она иногда легче дает реакции присоединения, иногда труднее. Можно думать, что при некоторых условиях, например, при действии некоторых реагентов ацетилен переходит в форму более реакционноспособную, чем вероятная для этилена активная форма с полуполярной связью, при других же условиях у него закрепляется форма менее реакционноспособная.

Волновая теория строения атомов и молекул

В 1924 г. де Бройль высказал мысль, что все материальные частицы — электроны, протоны и т. д. — являются не только частицами, но имеют волновую природу, представляют сгущения каких-то волн. Волновая природа

электронов, а затем атомных ядер, вскоре была доказана экспериментально. Было показано, что они дают явление диффракции, свойственное только волнам.

Физики утверждают [8, 355], что сгущения волн или волновые пакеты не могут быть устойчивыми и должны быстро расплываться. В связи с этим некоторые говорят о „волнах вероятности“, о том, что явления диффракции, характерные для волн, дают будто бы только пучки электронов. Однако диффракция наблюдается, как показали Л. Биберман, Н. Сушкин и Б. Фабрикант [17], и при электронных потоках очень малой интенсивности, где можно следить за отдельными электронами. Что касается того, что электроны устойчивы, а волновые пакеты, согласно требованиям классической механики, не могут быть устойчивыми, то можно напомнить о введении в науку постулатов Бора. Было известно, что система, состоящая из положительного ядра и движущихся вокруг него электронов, согласно законам электродинамики, должна излучать энергию и, следовательно, не может быть устойчивой. С другой стороны, было доказано, что атом должен состоять из ядра и движущихся вокруг него электронов и в то же время устойчив.

Объясняя это противоречие, Бор пошел на нарушение законов электродинамики, приняв в качестве постулата, что по некоторым орбитам электрон может двигаться без потери энергии. Как потом выяснилось, это объясняется тем, что, кроме законов электродинамики, электрон подчиняется еще другим законам, связанным с волновой его природой. Но ведь самые волны, образующие электрон и другие частицы, представляют нечто своеобразное и, может быть, не во всем подчиняются законам, выведенным для других видов волнового движения. В частности для этих волн, может быть, надо выдвинуть постулат, что некоторые волновые пакеты, удовлетворяющие определенным условиям, могут быть устойчивыми. Какие это условия и чем объясняется устойчивость таких волновых пакетов,—ответы на эти вопросы должно принести дальнейшее развитие науки, но во всяком случае волновая природа электронов представляет факт, а устойчивость их—тоже факт. Если эти факты кажутся несовместимыми с точки зрения современной физики, то с точки зрения диалектического материализма в этом нет ничего странного. Это значит только, что должны быть открыты какие-то новые физические законы, соответствующие новым открываемым наукой формам материи и ее движения.

В атомной физике волновая теория прежде всего объяснила квантовые законы. Так, существование противоречащих старой электродинамике устойчивых электронных орбит было объяснено тем, что на этих орбитах укладывается целое число волн, соответствующих данному электрону. Детальное развитие волновая теория и связанная с ней квантовая механика получили в трудах Шрёдингера, Гейзенберга, Дирака и ряда других ученых. В 1926 г. Шрёдингер вывел основное уравнение, которым пользуются физики в своих соображениях о строении атомов:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (\epsilon - V) \psi = 0.$$

Здесь ψ — амплитуда электронных волн, ϵ — полная энергия электрона, V — потенциальная энергия, h — планковская постоянная излучения.

Большие разногласия возникли по вопросу о реальном физическом смысле этого уравнения и в частности основной величины ψ . Одни физики считают, что ψ^2 выражает вероятность нахождения электрона в определенном элементе объема атома. Другие говорят о плотности „электронного облака“, в этом элементе объема, считая, что индивидуальных электронов в атоме нет. Однако можно привести соображения в пользу наличия в атоме электронов, как в значительной степени обособленных частичек. Д. Д. Ива-

ненко [7], доказывая невозможность существования электронов в атомных ядрах, мотивирует это положение тем, что энергия связи электрона внутри ядра должна быть около 7 миллионов электроновольт, а собственная энергия электрона, вычисляемая по уравнению Лебедева—Эйнштейна: $\varepsilon = mc^2$, достигает только 0,5 миллионов электроновольт. Следовательно, электрон в атомном ядре должен быть, так сказать, раздавлен. Но во внешней части атома, особенно в валентном его слое, энергия связи электронов измеряется только отдельными электроновольтами или десятками электроновольт. Отсюда нет никаких оснований думать, что электрон, который в катодных лучах несомненно летит в виде отдельной частицы, попав в атом, молекулу, ион, почему-то перестает быть частицей. Процессы приобретения или отдачи электронов атомами энергетически слишком незначительны для такого резкого изменения,

Конечно, нельзя считать электрон частицей совершенно отдельной, совершенно независимой от окружающей материи, „чужеродным телом, плавающим в эфире“, как думали раньше. Экспериментальное решение этого вопроса дают хотя бы упомянутые выше опыты с диффракцией очень слабых потоков электронов [17]. Примененные в этих опытах диффракционные решетки имели промежутки атомного размера (порядка 10^{-8} см). Следовательно, если бы электроны были только частицами с линейными размерами порядка 10^{-13} см, то большая часть их должна была бы свободно пролетать через такую решетку, не испытывая диффракции. Следовательно, говоря о размерах электрона, надо иметь в виду двойственную его природу. Электрон представляет сгущение волн, и воздействие на эти волны проявляется по крайней мере в пространстве атома. Но самая плотная часть сгущения, имеющая электрические свойства электрона, представляющая уже качественно иную форму, чем окружающая материя, занимая, по видимому, очень небольшое пространство, так что вполне можно говорить о занимаемом электроном месте в атоме и об орбите, по которой он движется¹⁾.

Следовательно, уравнение Шрёдингера говорит не о плотности воображаемого „электронного облака“ (об „электронном облаке“ можно говорить только условно, а лучше совсем отказаться от этого выражения), а о вероятности нахождения электрона в определенном месте атома или молекулы.

Среди физиков признающих электроны, как небольшие частички, довольно резко ограниченные от окружающей материи, тоже есть разногласия. Уравнение Шрёдингера имеет статистический характер, говорит только о вероятности. Некоторые ученые [27] считают, что закономерности движения электронов в атомах имеют принципиально статистический характер, что за статистическими законами внутриатомного мира не кроются никакие динамические закономерности. Говорят, например, что электроны обладают „свободой воли“. С такими утверждениями тоже никак нельзя согласиться. Статистический характер известных нам законов атомной физики вовсе не указывает на отсутствие динамических закономерностей во внутриатомных движениях. Движение электронов в атоме более сложно, чем думали раньше, и недостаточно нами выяснено. Сами электроны оказались сложными системами, со строением и свойствами которых мы пока мало знакомы, но

¹⁾ Приведенные соображения касаются не только электронов, но и других „элементарных частиц“, а также атомных ядер. Например, сравнивая эффективные сечения различных атомных ядер при захвате нейтронов, и размеры ядер, определенные другими методами, мы приходим к различным выводам о величине этих ядер. Для ядра атома гафния эффективное сечение в сотню раз больше, чем у ядра атома циркония [9], что никак не согласуется с отношением размеров ядер. Очевидно, нейтрон испытывает какое-то воздействие со стороны атомных ядер, даже не сталкиваясь с ними механически. Электрического заряда нейтрон не имеет, и можно думать, что это воздействие должно быть волновым.

с точки зрения диалектического материализма этого как раз и нужно было ожидать. В. И. Ленин в своей книге „Материализм и эмпириокритицизм“ еще в 1909 г. писал [1]: „Электрон так же неисчерпаем, как и атом. Природа бесконечна, но она бесконечно существует, и вот это-то единственно категорическое, единственно безусловное признание ее существования вне сознания и ощущения человека и отличает диалектический материализм от релятивистского агностицизма и идеализма“.

В этих словах Ленина мы находим ответ и на рассуждения тех буржуазных физиков, которые как будто признают существование электронов и динамические закономерности их движения, но уверяют, что эти закономерности мы не можем выяснить. Высказывают положение о „принципиальной ненаблюдаемости“, т. е. считают, что если мы теперь не располагаем экспериментальными средствами исследования, которые позволили бы нам проследить за движением отдельных электронов в атоме или молекуле, то, значит, мы и никогда не будем иметь таких средств исследования.

Однако А. М. Бутлеров разработал свою теорию химического строения и делал конкретные выводы о строении органических соединений в то время, когда наука не знала никаких средств прямого определения строения молекул и даже не имела непосредственных доказательств самого существования атомов и молекул. Выводы Бутлерова были основаны на косвенных соображениях, но эти выводы оказались правильными. Они вполне подтверждаются всеми данными современной науки.

Советские химики, занимающиеся вопросами строения атомов и молекул, не должны забывать указания И. В. Сталина в работе „О диалектическом и историческом материализме“ [2]:

„В противоположность идеализму, который оспаривает возможность познания мира и его закономерностей, не верит в достоверность наших знаний, не признает объективной истины и считает, что мир полон „вещей в себе“, которые не могут быть никогда познаны наукой,—марксистский философский материализм исходит из того, что наши знания о законах природы, проверенные опытом, практикой, являются достоверными знаниями, имеющими значение объективных истин, что нет в мире непознаваемых вещей, а есть только вещи, еще не познанные, которые будут раскрыты и познаны силами науки и практики“.

Мы должны быть уверены в возможности познать не только статистические, но и динамические закономерности внутриатомного мира и имеем полное право говорить о движении отдельных электронов в атомах и молекулах и объяснять этим движением различные физические и химические явления.

Применение волновой теории и квантовой механики в органической химии

Разработав общее представление о различных электронных типах химической связи, электронная химия подошла к количественному расчету химических процессов. Значительные успехи были достигнуты при применении электронных соображений к соединениям с электровалентными связями и к комплексным соединениям. Были вычислены значения энергии образования электровалентной связи в отдельных молекулах, энергии кристаллической решетки для многих веществ. Удовлетворительное объяснение получили координационные числа элементов в комплексных соединениях. Оказалось, что координационное число в основном определяется зарядом и радиусом иона-комплексообразователя.

С ковалентной связью электронная химия сама по себе справиться не могла. Вычисление энергии образования даже простейшей молекулы H_2 давало совершенно неудовлетворительные результаты, если исходить только

из электростатического взаимодействия атомных ядер и электронов. Не помог здесь и учет электромагнитных сил.

Новые возможности принесла волновая теория с квантовой механикой. Развилась целая новая отрасль науки—квантовая химия, которая к настоящему времени имеет ряд достижений:

1. Выяснено, что в процессе образования ковалентной связи значительную роль играет волновое взаимодействие атомных ядер и электронов. Только с учетом квантовых законов, являющихся выражением волнового взаимодействия, удалось вычислить энергию образования молекулы водорода и некоторых других простейших молекул.

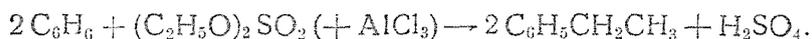
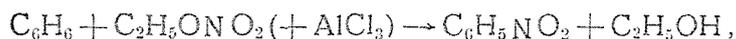
2. Разработано учение о валентных состояниях атомов, которое уже приносит пользу при решении конкретных вопросов химии. Для органиков большое значение имеют валентные состояния атома азота. Этот элемент находится в 5-й группе системы, т. е. высшая валентность его как будто должна быть равна 5. Однако опыт химиков показывает, что азот никак не может быть соединен с пятью одинаковыми атомами или группами атомов: NH_5 , NF_5 , $\text{N}(\text{CH}_3)_5$ не существуют, а существуют аммониевые соли, например, NH_4Cl , у которых с атомом азота связаны четыре одинаковых или аналогичных атома или радикала, а 5-й атом или атомная группа представляет анион и в растворе движется отдельно от аммониевого катиона, в кристалле же занимает особую точку кристаллической решетки.

Согласно квантовым законам, азот не может быть пятиковалентным, а может быть четырехковалентным положительным [19, 62], что вполне объясняет указанные факты.

По-новому мы должны представлять и строение нитросоединений. В нитрогруппе не может быть двух ковалентных двойных связей азота и кислорода. Одна из них должна быть полярной, т. е. азот здесь тоже является четырехковалентным положительным. Этот вывод также подтверждается опытом. На это указывают парахор нитросоединений и их значительная полярность, проявляющаяся, например, в дипольном моменте и способности к комплексообразованию [26].

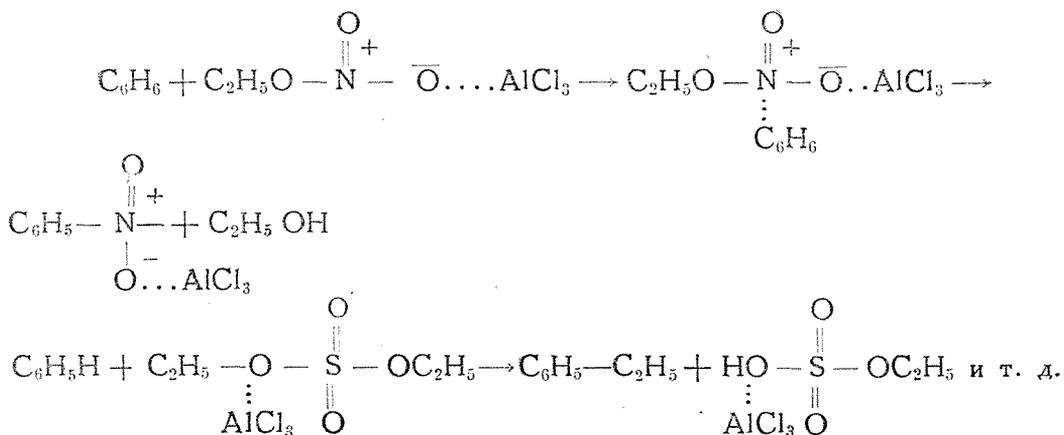
В соответствии с требованиями квантовой механики ни один из элементов 2-го ряда периодической системы (от лития до неона) не может иметь более четырех ковалентных связей. Этому вполне соответствуют выводы, сделанные химиками из экспериментальных данных.

Новое подтверждение того же положения дали наши опыты с действием на бензол сложных эфиров в присутствии катализаторов [21]. Оказалось, что эфиры азотной и серной кислот ведут себя при этой реакции по-разному. С нитратами получается нитробензол, с сульфатами—алкилбензолы



Между тем HNO_3 и H_2SO_4 представляют кислоты почти одинаковой силы, и как будто можно было ожидать, что их эфиры будут реагировать с бензолом в одном и том же направлении.

Разница становится понятной, если учесть, что азот и сера находятся в разных рядах периодической системы. Согласно квантовой теории, у азота не может быть больше четырех ковалентных связей, сера же вполне может быть шестиковалентной. На это ясно указывает и существование SF_6 , имеющей свойства типичного вещества с ковалентными связями. Отсюда эфиры азотной и серной кислот должны иметь различное электронное строение. Различны должны быть и комплексы эфиров с катализаторами, что в свою очередь сказывается на ходе реакции с бензолом:



3. Квантовая механика позволяет вычислять величины углов между связями у многовалентных атомов. Полученные при этом результаты соответствуют тому, что было раньше найдено химиками и подтверждено потом физическими измерениями. Так, для углерода квантовые соображения приводят к тетраэдрическому построению.

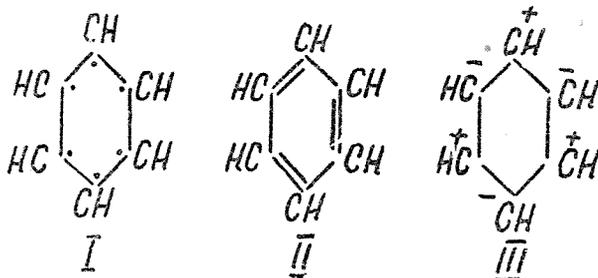
4. Квантовая механика привела к новому пониманию двойных и тройных связей. Две пары электронов, за счет которых возникает двойная связь, оказываются различными по характеру своего движения. Одна пара, σ -электроны, движется, подобно электронам простой связи, по устойчивой орбите (или орбитам) в сфере притяжения ядер обоих атомов. Вторая электронная пара, π -электроны, при ковалентной двойной связи тоже движется в поле притяжения обоих ядер, но орбиты этих электронов имеют другую форму и неустойчивы.

Благодаря легкой изменчивости орбит π -электронов, молекулы с двойными связями могут поляризоваться под влиянием различных факторов. Физическим показателем, характеризующим поляризуемость, является рефракция. Рефракция простой углеродной связи для линии D натрия равна 1,21, рефракция двойной связи равна 4,16 [19, 46].

При большой разнице в электрохимическом характере атомов молекула соединения с двойной связью полярна уже сама по себе, причем иногда π -электроны движутся только вокруг одного ядра, т. е. связь становится полуполярной (например, в нитрогруппе). При меньшей разнице возникает неполная поляризация с некоторой только несимметричностью в орбитах. Примером могут служить несимметричные гомологи этилена. Этим объясняется определенное направление реакций присоединения (по правилу Марковникова). Наконец, даже молекулы вполне симметричного строения, какова молекула этилена, сами по себе совершенно неполярны (согласно физическим данным), но легко поляризуются под влиянием внешних условий, например, при действии того или иного реагента. Именно в полярной форме неопределенные соединения вступают (во всяком случае, легче вступают) в реакции.

Очень легко перемещаются π -электроны у соединений с сопряженными системами связей, крайним представителем которых является бензол. Подвижность электронных орбит здесь доходит до того, что все шесть π -электронов бензольного кольца по существу слились в одну систему, где нет локализованных двойных связей. Результаты магнитных исследований указывают на наличие у молекулы бензола сверхпроводимости, т. е. свободного движения π -электронов вдоль кольца [19, 238]. Строение бензола, повидимому, лучше выразить формулой I, где точками обозначения π -электроны. При реакциях, под влиянием внешних воздействий, размещение π -электронов

меняется и молекула может переходить в формы типа II с ковалентными двойными связями (формула Кекуле) или, может быть, типа III с полуполярными связями



Как показывают свойства гомологов и производных бензола, поляризация бензольного кольца происходит и под влиянием атомов и атомных групп, входящих в молекулу самого вещества. Этим объясняются правила замещения.

При тройной связи мы имеем одну пару σ -электронов и две пары π -электронов. Четверных связей, согласно законам квантовой механики, не должно быть. В этом тоже подтверждаются выводы, уже давно сделанные химиками.

Интересно, что величины энергии образования двойных и тройных связей совсем не в два и не в три раза больше энергий образования простых связей. Так, средняя величина энергии простой связи между углеродными атомами равна 62,77 кк/г.мол., двойной связи 101,2 кк/г.мол., тройной связи 128,2 кк/г.мол., т. е. энергетически вторая и третья связи неравноценны с первой.

5. Дальше будет показано, что волновая теория и квантовая механика много дают в объяснении взаимного влияния атомов.

Типы взаимного влияния атомов

Эффект электрического взаимодействия

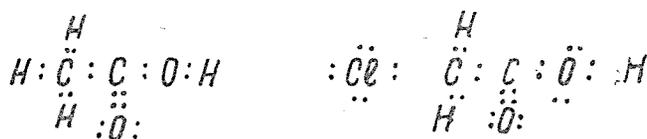
При оценке влияния какого-нибудь атома или атомной группы на другие атомы, входящие в состав молекулы, мы, по предложению А. М. Бутлерова и В. В. Марковникова, сравниваем свойства изучаемого вещества со свойствами соединения, в котором вместо интересующего нас атома или группы находится водород. Замена атома водорода другим атомом или атомной группой приводит к изменению в расположении электронов, точнее — электронных орбит. Чаще это называют изменением в распределении электронной плотности.

Электронная теория в первоначальном ее виде объясняла эти изменения исключительно действием электростатических сил. В настоящее время с электростатическими силами связывают только один из видов взаимного влияния атомов, известный под названием индукционного эффекта, от которого отличают еще один вид взаимного влияния атомов, обыкновенно называемый эффектом сопряжения.

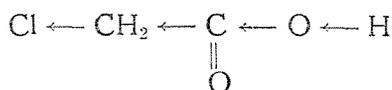
Эффект электрического взаимодействия прежде всего был изучен на карбоновых кислотах. Сопоставление многих данных указывает на то, что способность кислот к электролитической диссоциации определяется в основном электростатическим взаимодействием атомов, составляющих молекулу кислоты. Еще Оствальдом было замечено, что константа электролитической диссоциации кислоты возрастает при введении электроотрицательных атомов

или групп. Эта правильность была объяснена с электронной точки зрения [18, 35—43] Фальком в 1911 г., потом Льюисом—1923 г.

Если в молекулу уксусной кислоты вместо водорода метильной группы ввести атом сильно электроотрицательного элемента, например, хлора, то положительная часть атома хлора притягивает электроны сильнее, чем это может сделать ядро водорода (протон). В результате пара электронов, соединяющая хлор с углеродом, смещается к хлору и отодвигается от углерода (по сравнению с тем, что было в молекуле уксусной кислоты). Ядро углеродного атома теперь становится слабее нейтрализованным и с большей силой притягивает электроны остальных связей этого углерода, в том числе и ту пару электронов, которая соединяет его с углеродом карбоксила, ядро карбоксильного углерода должно теперь сильнее притянуть и нейтрализовать электроны связи с гидроксильным кислородом, а этот кислород сильнее притянет и нейтрализует электроны своей связи с водородом. Естественно, что водород гидроксила в хлоруксусной кислоте должен легче отрываться в виде катиона, т. е. кислотные свойства должны усилиться:



Сокращенно такое смещение электронов выражают стрелками:



Влияние галогенов, а также гидроксила при замещении ими водородных атомов в радикале кислоты хорошо иллюстрируется следующей таблицей.

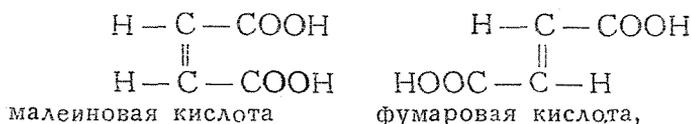
Таблица 1

Кислоты	к · 10 ⁴	Кислоты	к · 10 ⁴
CH ₃ COOH	0,18	CH ₃ .CH ₂ .COOH	0,145
CH ₂ F.COOH	21,7	CH ₃ .CHON.COOH	1,38
CH ₂ Cl.COOH	15,5	CH ₂ OH.CH ₂ COOH	0,31
CH ₂ Br.COOH	13,8	CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .COOH	0,150
CH ₂ I.COOH	7,5	CH ₃ .CH ₂ .CHCl.COOH	14
CH ₂ OH.COOH	1,52	CH ₂ .CHCl.CH ₂ .COOH	0,59
CHCl ₂ .COOH	514	CH ₂ .Cl.CH ₂ .CH ₂ .COOH	0,26
CCl ₃ .COOH	1210		

Мы видим, что галогены сильно повышают константу электролитической диссоциации кислот предельного ряда. Сильнее всех действует наиболее электроотрицательный фтор, слабее всех—иод. Гидроксил оказывает еще более слабое действие, но в том же направлении. Увеличение числа атомов галогена усиливает кислотность. Влияет и положение галогена или гидроксила. Как и следовало ожидать по законам электростатики, этот эффект ослабевает с увеличением расстояния между атомами. α-хлормасляная кис-

лота почти в 100 раз сильнее масляной, β -хлормасляная только в 6 раз, а γ -хлормасляная менее чем в два раза.

В данном случае мы рассмотрели распространение эффекта электрического взаимодействия вдоль цепи атомов, но электрические заряды различных частей молекулы могут действовать друг на друга и непосредственно через пространство. Этот „эффект поля“ [18, 45] наиболее прямо заметен в тех случаях, когда порядок связи атомов в сравниваемых соединениях одинаков, а расстояния между атомами различны, т. е. при геометрической изомерии цис-транс. Из двух геометрически изомерных кислот, малеиновой и фумаровой



первая значительно сильнее. Карбоксил есть электроотрицательная группа, усиливающая кислотные свойства другого карбоксила. Чем ближе друг к другу стоят две такие группы, тем сильнее кислотность (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Кислоты	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^4$	$K_1 : K_2$
$\text{COOH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$ цис	120	0,6005	240000
$\text{COOH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$ транс	9,3	0,0304	306

Однако это имеет силу лишь для первой константы диссоциации, соответствующей отщеплению одного протона. У малеиновой кислоты первая константа диссоциации в 13 раз больше, чем у фумаровой. Вторая константа диссоциации, напротив, у фумаровой кислоты в 60 раз больше, чем у малеиновой, так как при цис-положении второй протон крепко удерживается близко к нему расположенным отрицательным зарядом группы COO .

В материалах Всесоюзного совещания по теории химического строения в органической химии приводится еще ряд примеров весьма заметного проявления эффекта электрического взаимодействия. Известно, например, что у третичных спиртов реакционная способность гидроксильного водорода очень ослаблена по сравнению с первичными. Результаты определения электродвижущей силы, возникающей при реакции спиртов с натрием, и скорости этой реакции показали, что триметилкарбинол много менее активен по отношению к металлам, чем метанол [22]. Между тем трифторметил-диметилкарбинол $\text{CF}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ разлагает даже углекислые соли [19, 48].

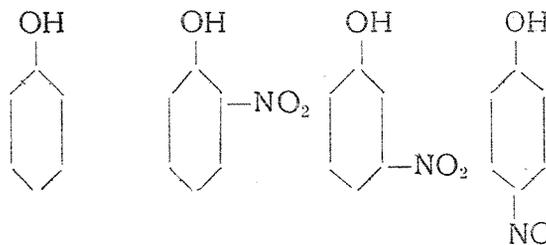
В выступлении Г. П. Миклукина [19, 293—5] отмечено влияние катионов уксусных солей на реакционную способность водородов метильной группы. Оказывается, если в карбоксил ввести натрий, то метильные водороды становятся очень мало подвижными. Очевидно, отрицательный заряд аниона уксусной кислоты мешает отщеплению протонов и из метильной группы. Если же в молекулу ввести атом свинца, то получается слабо диссоциирующая соль, в которой катион способствует выталкиванию протонов. Уксуснокислый свинец удалось даже сконденсировать с бензойным альдегидом без применения уксусного ангидрида.

Рассмотренный нами эффект может быть статическим, т. е. проявляться в нереагирующей молекуле и отражаться, например, на дипольном моменте. Может быть электростатический же эффект другого рода, когда молекула получает не поляризацию (или изменение степени поляризации), заметную по соответствующим физическим свойствам вещества, а только способность к поляризации (поляризуемость). Такое влияние атомов или атомных групп, динамическое, проявляется в момент реакции при действии атакующего реагента. Для химика динамическое влияние имеет не меньшее значение, чем статическое.

Взаимное влияние атомов, не объясняемое электрическими силами

В разобранных выше примерах мы имели дело с проявлением эффекта электрического взаимодействия, не затемняемого или почти не затемняемого другими воздействиями. Однако в свойствах многих органических соединений наблюдаются особенности, которые указывают на наличие еще какого-то иного взаимодействия атомов.

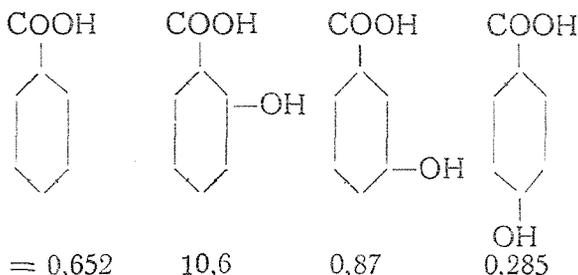
Так, константы электролитической диссоциации изомерных нитрофенолов не подчиняются общему правилу электрического взаимодействия [19, 48].



$$K_{25} = 1,7 \cdot 10^{-10} \quad 0,75 \cdot 10^{-7} \quad 1,0 \cdot 10^{-8} \quad 0,96 \cdot 10^{-7}$$

Нитрогруппа во всех случаях усиливает кислотность фенольного гидроксила, но это влияние оказывается самым сильным в пара-положении, т. е. в наибольшем удалении от NO₂, а самым слабым — в мета-положении, т. е. на среднем расстоянии.

Еще более яркий пример такой аномалии в свойствах мы имеем при оксибензойных кислотах



$$K_{25} \cdot 10^4 = 0,652 \quad 10,6 \quad 0,87 \quad 0,285$$

Гидроксил в орто-положении резко усиливает кислотность, в мета-положении немного усиливает, а в пара-положении даже ослабляет. То же наблюдается у метоксибензойных кислот.

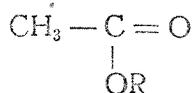
Известно, что в орто- и пара-хлорнитробензолах атомы галогена отличаются большой реакционной способностью, но у мета-хлорнитробензола хлор почти так же инертен, как у хлорбензола. У трифенилметановых красителей цветность связана с нахождением электронодонорных заместителей в орто- и пара-положениях, но не в мета-положении. Многие лекарственные вещества, например, сульфамидные препараты, относятся к пара-двухзамещенным

производным бензола. Среди изомерных нитротолуолов, именно у пара-нитротолуола метильные водороды отличаются особенной реакционной способностью, хотя находятся очень далеко от нитрогруппы.

Сравнение дипольных моментов органических галогенидов, дипольных моментов фурана, тетрагидрофурана, дивинилового и диэтилового эфиров и ряда других соединений тоже приводит к результатам, которые не могут быть объяснены только электрическими воздействиями.

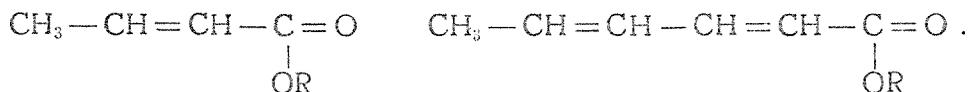
Таким образом, наряду с электрическим взаимодействием электронов и атомных ядер, существует еще какое-то другое взаимодействие. Поскольку электроны и атомные ядра представляют не только частички, несущие определенные электрические заряды, но имеют и волновую природу, надо думать, что они могут действовать друг на друга не только электростатически, но и через волны. Рассматриваемый нами новый вид взаимного влияния атомов, вероятнее всего, объясняется именно волновым их взаимодействием.

Этот вид взаимного влияния атомов особенно сильно проявляется в молекулах с сопряженными системами связей и связан, очевидно, с легкой изменяемостью орбит π -электронов. Многие называют такое влияние атомов эффектом сопряжения. Эффектом сопряжения объясняются особенности в свойствах ароматических соединений, например, явления ориентации в бензольном кольце, отмеченные выше аномалии во влиянии заместителей на кислотность карбоксила и фенольного гидроксиды, на реакционную способность галогенов и т. д. У соединений с открытой цепью тоже отмечена передача активизирующего действия иногда на большое расстояние от самой активизирующей группы („винилология“). Так метильные водороды в эфирах уксусной кислоты



имеют повышенную реакционную способность благодаря влиянию карбонильной группы. Такой же повышенной реакционной способностью отличаются водороды группы CH_3 в эфирах кротоновой и сорбиновой

кислот [19, 56]:

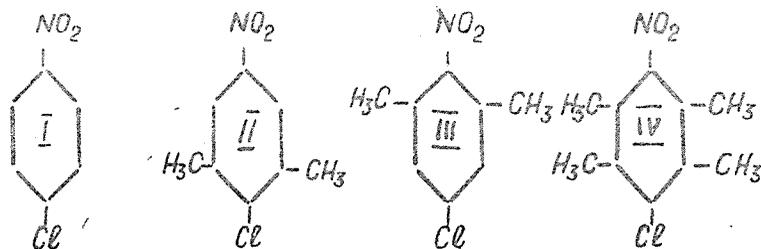


По закономерностям своего проявления и распространения эффект сопряжения резко отличается от эффекта электрического взаимодействия:

1. Направления действия этих эффектов иногда совпадают, иногда противоположны, как показывает пример оксибензойных и метоксибензойных кислот.

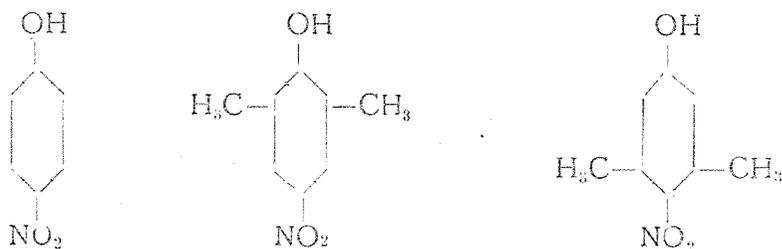
2. Эффект сопряжения менее ослабевает с увеличением расстояния.

3. Эффект сопряжения находится в своеобразной зависимости от пространственного строения молекул. Он действует только в плоских (компланарных) системах атомов. Все атомные ядра сопряженной системы должны находиться в одной плоскости. В докладе А. Н. Теренина на совещании по теории химического строения были приведены следующие примеры [19, 54].

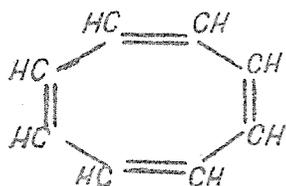


В соединениях I и II хлор подвижен благодаря влиянию нитрогруппы, беспрепятственно передающемуся вдоль бензольного кольца. Если же по обе стороны нитрогруппы стоят метилы (соединения III и IV), то нитрогруппа выходит из компланарности с бензольным кольцом и хлором. Поэтому влияние ее на галоген уничтожается, хотя расстояние между NO_2 и Cl осталось прежним.

То же замечено для нитрофенолов. Пара-нитрофенол (I) имеет значительно более сильные кислотные свойства, чем фенол ($-\lg K = 7,21$); почти такова же кислотность 2,6-диметил-4 нитрофенола (II; $-\lg K = 7,16$), но константа диссоциации 3,5-динитрофенола (III) значительно меньше ($-\lg K = 8,24$); повышающее кислотность влияние нитрогруппы здесь сохранилось (может быть, благодаря электрическому воздействию), но стало много слабее.



Той же причиной объясняется нестойкость циклооктотетраена при большой устойчивости бензола. Бензольное кольцо представляет плоский шестиугольник с сопряженными связями и во всяком случае без большого отклонения единиц сродства углеродов от их нормального положения.



В циклооктотетраене возможно одно из двух: или плоское кольцо, но с пространственным напряжением благодаря смещению единиц сродства, или отсутствие смещения единиц сродства, но при нарушении плоскостного расположения атомов, а в таком случае должен исчезнуть эффект сопряжения, т. е. двойные связи должны сохранить активность, свойственную

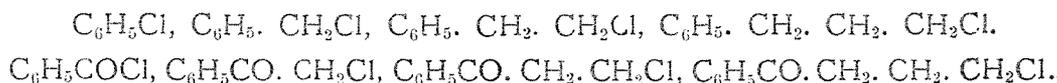
им в этиленовых углеводородах.

Как указано в докладе А. Н. Теренина, „Нарушение сопряжения при выводе системы из компланарности представляет собой чисто квантовый эффект, необъяснимый с точки зрения классического представления об электронах“ [19, 55]. А в основе квантовых эффектов лежит волновая природа электронов.

4. Нетрудно видеть, что взаимное влияние атомов в сопряженных системах имеет периодический характер. Периодически меняются свойства звеньев бензольного кольца: звенья, находящиеся в орто- и пара-положениях к заместителю, сходны друг с другом, но резко отличаются от мета-звеньев. Наблюдается периодичность (с периодом $-\text{CH}' = \text{CH}-$) в передаче влияния карбонильной группы метилу в эфирах уксусной, кротоновой и сорбиновой кислот. Все это вполне естественно для волновых процессов, которым по самой их природе присуща периодичность.

Менее изучен эффект волнового взаимодействия в цепях атомов с простыми связями. С точки зрения волновой теории надо обратить внимание на то, что волновую природу имеют все электроны и атомные ядра. Следовательно, принципиально можно ждать проявления волнового взаимодействия у всех атомов и при всяких типах связи. Если в системах с определенным образом размещенными π -электронами оно проявляется сильнее, то отсюда еще не следует, что в цепях с простыми связями, где имеются

Считая периодичность неизбежной особенностью того вида взаимного влияния атомов, причиной которого является волновое взаимодействие, приведу примеры, подтверждающие наличие такой периодичности даже в довольно данных цепях атомов с простыми связями. Конант, измеряя скорость реакции органических хлоридов с иодистым калием, обратил внимание на чередование повышений и понижений реакционной способности галогена в рядах:



В хлорбензоле атом галогена, непосредственно связанный с углеродом бензольного кольца, держится очень прочно; в хлористом бензиле галоген, отделенный от бензольного кольца одной группой, отличается, напротив, чрезвычайной активностью; при двух группах CH_2 реакционная способность галогена опять уменьшается, при трех группах CH_2 она снова возрастает, хотя не в такой степени, как у $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$. Аналогичное изменение активности хлора наблюдается и во втором из приведенных здесь рядов. Таким образом, влияние групп C_6H_5 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ на хлор передается вдоль цепи, постепенно ослабевая, но направление этого влияния меняется периодически.

То же можно отметить и при ароматических спиртах. В таблице 3 приведены значения относительной скорости реакции (для CH_3OH скорость принята за 100) бензильного, фенилэтилового и фенилпропилового спиртов с пара-нитробензоилхлоридом по данным Норриса и Ашдауна, а также определенные у нас величины электродвижущей силы, возникающей при реакции этих спиртов с натрием [23].

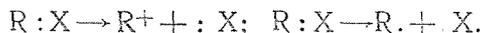
Таблица 3

Спирты	Относит. скорость реакции с $\text{NO}_2. \text{C}_6\text{H}_4. \text{COCl}$	Относит. активн. по отношению к натрию
$\text{C}_6\text{H}_5. \text{CH}_2\text{OH}$	9,3	0,95
$\text{C}_6\text{H}_5. \text{CH}_2. \text{CH}_2\text{OH}$	21,6	1,4
$\text{C}_6\text{H}_5. \text{CH}_2. \text{CH}_2. \text{CH}_2\text{OH}$	10,7	0,45

Здесь наблюдается ягственная периодичность в изменении реакционной способности гидроксильного водорода.

В выступлении О. А. Реутова на совещании при Академии наук СССР [19, 221] отмечено, что хлор β -хлорпропионовой кислоты уходит в виде аниона значительно легче, чем у α -хлорпропионовой кислоты, что вообще заместители в α - и γ -положениях ведут себя сходно, а соединения с такими же заместителями в β -положении больше отличаются от α - и γ -производных. Значит, влияние карбоксила тоже передается вдоль цепи с простыми связями с изменением направления.

Интересный факт отмечен в одной из наших работ по определению реакционной способности галогеноорганических соединений [24]. Мы обратили внимание на то, что согласно литературным данным галогенопроизводные циклогексана резко отличаются малой активностью своего галогена от аналогичных производных циклопентана и циклогептана. В прежних наших работах [22] было обосновано представление о двух механизмах разрыва связи углерода с галогеном-ионном и нейтральном (атомно-радикальном):



Этим было объяснено выведенное из опыта разделение галогеноорганических соединений и действующих на них реагентов на группы по типу активности. Оказалось, что третичные галогениды легче реагируют со щелочами и алкоголятами, первичные—с аминами и иодистыми солями. Было высказано предположение, что щелочи и алкоголяты надо считать реагентами с преобладающим ионным типом действия, а у аминов и иодистых солей преобладает (только преобладает!) атомно-радикальное действие [25].

С этой точки зрения различное поведение циклических галогенопроизводных с разными кольцами можно объяснить влиянием галогена через кольцо на связь того же атома галогена с углеродом. Электроотрицательный галоген делает связанный с ним атом углерода как бы более электроположительным, соседний углерод становится как бы более электроотрицательным и т. д. При четном числе звеньев кольца это влияние приходит к первому углеродному атому с тем же знаком, при нечетном числе звеньев—с обратным знаком.

Следовательно, в галогенциклогексанах электроположительный характер углеродного атома, непосредственно связанного с галогеном, усиливается. Это должно облегчить ионный разрыв связи и затруднить нейтральный разрыв.

Такой вывод был сделан и по отношению к третичным галогенидам. Экспериментальная проверка показала, что, действительно, хлористое, бромистое и иодистое производные циклогексана по типу реакционной способности галогенов приближаются к третичным галогеноорганическим соединениям; они легче первичных и вторичных галогенидов реагируют с алкоголятами и труднее с аминами.

Действительность оказалась сложнее приведенных здесь соображений. Теперь выяснено, что у первичных галогенопроизводных легче происходит ионный разрыв связи, а у третичных—нейтральный. Однако отмеченный факт периодичности в изменении свойств у циклических галогенидов сохраняет свое значение.

В общем многие факты все-таки говорят за то, что альтернативный эффект, который надо считать имеющим волновое происхождение, проявляется и в цепях с простыми связями, хотя иногда этот эффект незаметен, так как его могут перекрывать другие влияния.

Представления об эффекте, имеющем электростатическое происхождение, и об эффекте, причиной которого является волновое взаимодействие, позволяют нам глубже проникнуть в механизм взаимного влияния атомов и объясняют многие факты органической химии—факты, иногда казавшиеся странными.

Заключение

Взаимоотношения между теорией химического строения, электронной и волновой теориями в выяснении закономерностей взаимного влияния атомов в молекулах

Обсуждая проблему взаимного влияния атомов в молекулах и объясняя закономерности взаимного влияния с точки зрения электронной и волновой теорий с квантовой механикой, не надо забывать однако, что эти теории непосредственно относятся не к химии, а к физике, говорят о свойствах и законах движения не атомов и молекул, а частичек более мелких. Атомы и молекулы, действительно, состоят из атомных ядер и электронов, при химических реакциях происходят изменения в движении электронов, а движение электронов подчиняется закономерностям квантовой механики. Однако отсюда нельзя сделать вывод, что химия, как отдельная наука, с собственными теориями, законами и методами исследования, теперь не нужна, так как закономерности химии целиком сводятся к квантовой механике.

Крайним выражением тенденции свести химические процессы к квантовой механике явилась недавно разоблаченная советскими учеными „теория электронного резонанса“. Как показал Б. М. Кедров [19, 309], такие псевдонаучные построения, создаваемые буржуазными учеными, имеют определенную политическую цель. Они направлены в конечном счете к отрицанию объективных закономерностей и в природе и в общественном развитии.

„Теория электронного резонанса“ проникла и в советскую науку. Некоторые наши ученые некритически ее восприняли и пытались использовать в своих работах. Фактам химии, особенно тем фактам, которые, благодаря сложности происходящих явлений, плохо поддавались объяснению, давали истолкование с точки зрения „резонансной теории“. Однако „теория“, порождая в своей основе, оказалась, конечно, и практически бесплодной. То, что как будто объясняла только „теория резонанса“, оказалось возможно объяснить и без этой „теории“, а в ряде случаев получалось и прямое противоречие с фактами. Например, сторонники „резонанса“ пришли к выводу, что нитрогруппа в орто- и пара-положениях должна понижать реакционно-способность галогена в ароматических соединениях [20], а органики наблюдают как раз обратное.

Даже если отбросить совершенно неверные представления „теории электронного резонанса“ и применять из физических теорий только то, что, действительно, оправдало себя в атомной физике, то все-таки расчеты, основанные только на использовании физических показателей, как дипольный момент, рефракция, длины связей,—все эти расчеты не приводят к хорошим результатам при решении химических вопросов. Кое-что они дают, так как при химических процессах происходит перемещение атомных ядер и изменение электронных орбит, следовательно, здесь должны действовать законы квантовой физики. Поэтому и некоторые стороны взаимного влияния атомов находят электронно-квантовое объяснение. Направление химических реакций часто можно качественно, а иногда даже е некоторым приближением количественно предсказать, исходя из физических данных. Но точность этих предсказаний значительно меньше, чем при решении физических вопросов, например, вопросов строения спектров. Электронная теория существует уже 50 лет, а квантовая механика около 30 лет, и до сих пор они не так много дали химии. Между тем теория химического строения А. М. Бутлерова в более короткий срок позволила объединить весь фактический материал органической химии и сделать ряд предсказаний, весьма важных для практики. На основе теории Бутлерова развились многие важные отрасли химической промышленности.

Основной причиной такой разницы в практических успехах рассматриваемых теорий нельзя считать несовершенство математического аппарата квантовой механики. Основное здесь то, что каждая форма материи имеет свои закономерности движения. Электронная теория и квантовая механика говорят о движении электронов и атомных ядер. Атомы и молекулы составлены из атомных ядер и электронов, но представляют уже новую, качественно иную форму материи. Поэтому химические процессы, происходящие непосредственно с атомами и молекулами, должны иметь свои специфические закономерности. Еще А. М. Бутлеров подчеркивал своеобразие химической формы движения. Поэтому нельзя думать, что на основе математических выводов квантовой механики можно будет в точности предсказывать ход химических реакций. Законы квантовой механики имеют значение в химии, но не являются у нас ведущими. Энгельс [3] так характеризует взаимоотношения между различными формами движения.

„Всякое движение заключает в себе механическое движение и перемещение больших или мельчайших частей материи; познать эти механические движения является первой задачей науки, однако лишь первой. Само же это механическое движение вовсе не исчерпывает движения вообще. Движение

вовсе не есть простое перемещение, простое изменение места, в надмеханических областях оно является также и изменением качества“.

Такой надмеханической областью является и химия. Отсюда химики должны, не довольствуясь тем, что дает электронно-квантовая физика, выяснять для химических явлений закономерности, свойственные именно им, и этими законами главным образом руководствоваться при практическом использовании химических процессов. А для выяснения специфических закономерностей химической формы движения совершенно необходимо прямое изучение химических явлений химическими же средствами, хотя нельзя пренебрегать также физическими средствами исследования.

Резолюция совещания по теории химического строения [19, 374—378], выражающая мнение подавляющего большинства советских органиков, говорит, что „ведущим направлением органической химии является синтетическое направление и связанные с ним исследования строения и свойств органических веществ, в том числе природных, методами синтетической органической химии...“.

„Совещание отмечает, что важнейшей задачей теоретической органической химии является творческое развитие учения Бутлерова, углубление и расширение его основных положений в свете современных представлений о строении вещества. Развитие теоретической органической химии, и в первую очередь развитие теории химического строения, должно происходить в решительной борьбе против идеалистических и механических теорий в химии на основе мировоззрения диалектического материализма“.

В резолюции совещания отмечается также: „Необходимо сосредоточить внимание советских ученых на углублении и расширении знаний химического строения вещества и на развитии теории взаимного влияния атомов в молекуле“.

Таким образом, при творческом развитии учения Бутлерова одной из важнейших задач является дальнейшее выяснение закономерностей взаимного влияния атомов. Эти закономерности должны, конечно, получить не только качественное объяснение, но и количественное выражение.

Б. А. Казанский и Г. В. Быков в статье „А. М. Бутлеров и теория химического строения“ пишут [5, 585]: „А. М. Бутлеров твердо верил в будущие успехи науки: возникновение стереохимии он предвидел еще в 1863 г. он был уверен также в том, что мы будем знать природу химической энергии и что будут созданы „общие законы“ взаимного влияния атомов в молекуле“.

Дело советских химиков открыть эти общие законы и использовать их в практике создания высшей техники, необходимой для строительства коммунизма.

Выводы

1. Положение о взаимном влиянии всех атомов в молекуле представляет неотъемлемую составную часть теории химического строения, созданной А. М. Бутлеровым. Основная идея о взаимном влиянии атомов впервые сформулирована Бутлеровым и подробно развита его учеником В. В. Марковниковым и другими выдающимися учеными конца 19 века, главным образом русскими химиками-органиками.

2. Электронные теории связывают взаимное влияние атомов с электронным строением атомов и молекул. Современная электронная теория различает два основных механизма взаимного влияния атомов:

а) эффект электростатического взаимодействия электронов и атомных ядер; б) эффект сопряжения, который не может быть объяснен электрическим взаимодействием и должен быть связан с волновой природой электронов.

3. Эффект электрического взаимодействия передается вдоль цепи атомов или прямо через пространство, постепенно ослабевая с увеличением расстояния, но сохраняя направление своего действия. Характерной чертой эффекта волнового взаимодействия является периодичность в направлении действия. Он лучше передается по цепи атомов с сопряженными связями, т. е. с чередующимися простыми и двойными связями, но может передаваться и по цепи с простыми связями.

4. Надо признать неправильным мнение, что взаимное влияние атомов, как и вообще все химические явления, можно полностью объяснить на основании положений квантовой механики. Сторонники этого мнения указывают на то, что атомы и молекулы состоят из атомных ядер и электронов, а движение тех и других должно происходить по законам квантовой механики. С точки зрения диалектического материализма, химия имеет дело с особой формой движения, качественно отличной от других форм. Химические явления связаны с механическим перемещением атомных ядер и электронов, но не сводятся к этому перемещению. Этим, а не просто несовершенством математического аппарата квантовой механики, объясняются неудачи попыток точного количественного расчета химических процессов по физическим только показателям.

5. Главной задачей советских ученых в дальнейшей разработке теоретической органической химии должно быть творческое развитие теории химического строения А. М. Бутлерова и в частности учения Бутлерова—Марковникова о взаимном влиянии атомов в молекулах. Эту работу необходимо вести на основе материалистической диалектики, на основе гениальных трудов В. И. Ленина и И. В. Сталина, пользуясь методами химического эксперимента, но привлекая также достижения современной физики. Советские органики должны выяснить общие законы взаимного влияния атомов в молекуле и использовать эти законы в практике построения коммунистического общества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ленин В. И. Собрание сочинений, изд. 4-е, т. 14, стр. 249.
2. Сталин И. В. О диалектическом и историческом материализме. Вопросы ленинизма, изд. 11, стр. 543, 1939.
3. Энгельс Ф. Анти-Дюринг, изд. 6, стр. 249, 1934.
4. Беркенгейм А. М. Электронная химия органических соединений. Журнал Русского физико-химического общества, часть химическая (ЖРХО), т. 49, № 1, 19 7.
5. Бутлеров А. М. Избранные работы по органической химии. Издательство АН СССР, 1951.
6. Зайцев А. М. К вопросу о порядке присоединения и выделения элементов водорода в органических соединениях ЖРХО 7, 289—293, 1876.
7. Иваненко Д. Д. Введение в теорию элементарных частиц. Успехи физических наук, 32, № 2, стр. 149—81, 1947.
8. Иоффе А. Ф. Основные представления современной физики, 1949.
9. Ларсен Э. Успехи в области химии циркония и гафния. Успехи химии, 21, 824, 1952.
10. Марковников В. В. Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях. Казань, 1869.
11. Михайленко Я. И. Соединения углерода, часть первая (2 издание, 1923), часть вторая (921).
12. Несмеянов А. Н., Батуев М. И., Борисов А. Е. Спектры комбинационного рассеяния света хлорвинильных производных ртути и сурьмы. Изв. АН СССР, отделение химических наук, № 6, стр. 57—569, 1949.
13. Несмеянов А. Н., Кочетков А. К., Фрейдлина Р. X. Взаимодействие β -хлорвинильных соединений ртути с основаниями. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 6, стр. 657—659, 1947.
14. Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Печерская К. А., Парнес Э. Н. О влиянии структурных факторов в явлениях сопряжения. Подвижность атомов водорода в циклических кетонах различного строения. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, № 6, стр. 592—597, 1949.

15. Несмеянов А. Н., Курсанов Д. Н., Смолина Т. А., Парнес З. Н. Подвижность атомов водорода в ацетилацетоне и в ацетилацетонатах кобальта и алюминия. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 6, стр. 598—600, 1949.
 16. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Кочетков А. К. 1,6-присоединение бромистого мезитилмагния к ацетату диметилвинилкарбинола. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, № 6, стр. 623—630, 1949.
 17. Омельяновский М. Э. Так называемый принцип дополнительности Бора. Сборник „Философские вопросы современной физики“, 39—431, 1952.
 18. Ремик А. Электронные представления в органической химии, 1950.
 19. Состояние теории химического строения в органической химии Всесоюзное совещание 11—14 июня 1951 г., стенографический отчет, Издательство АН СССР. Москва, 1952.
 20. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е., Жуховицкий А. А. Резонанс в органической химии. Успехи химии, 10, № 2, стр. 121—187, 1941.
 21. Тронов Б. В. Реакция бензола с эфирами минеральных кислот в присутствии катализаторов. Труды Сиб. физ. техн. ин-та, т. 1, № 4, стр. 14—19, 1932.
 22. Тронов Б. В. Активность галоидов в органических соединениях в зависимости от электрохимического характера радикала, с которым связан галоид. ЖРХО, 58, 1278—1301, 1926.
 23. Тронов Б. В., Кулев Л. П. Новый электрохимический метод исследования органических соединений и их смесей. Изв. ТПИ, 64, 3—89, 1948.
 24. Тронов Б. В., Ладыгина Л. В. Die Reaktionsfähigkeit der Halogene in Halogenderivaten des Cyclohexans. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 63, 3060—3067, 1930.
 25. Тронов Б. В., Ладыгина Л. В. Типы разрыва связей в молекулах органических соединений. Изв. Сиб. хим. техн. ин-та, № 2, 1941.
 26. Тронов Б. В., Стрельникова Н. Д. Комплексы нитросоединений с другими органическими соединениями. Изв. ТПИ, 71, 63—108, 1952.
 27. Эйштейн А., Инфельд Л. Эволюция физики, стр. 254—255, 1948.
-