

**НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ О ВОЛНОВОМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АТОМОВ**

Б. В. ТРОНОВ

Индукционный эффект и эффект сопряжения

Современная электронная химия признает два основных вида взаимного влияния атомов в молекулах.

1. Эффект электрического взаимодействия или индукционный эффект, обусловленный взаимным притяжением или отталкиванием электрических зарядов. Так, если в углеводородном радикале какой-нибудь карбоновой кислоты заменить водородный атом на атом галогена, положительная часть которого (ядро с электронами внутренних слоев, не принимающих участия в химических реакциях) с большой силой притягивает электроны, то это притяжение распространяется на все электронные пары молекулы. В результате электронная пара, связывающая гидроксильный водород, оказывается более нейтрализованной, чем в первоначальной кислоте, и водород легче отрывается в виде катиона. Это ведет к повышению константы электролитической диссоциации, то есть к усилению кислотных свойств.

Индукционный эффект быстро ослабевает с увеличением расстояния между атомами, сохраняя при этом направление своего действия.

2. Эффект, который нельзя свести к электрическим силам и можно объяснить только с помощью волновой теории и квантовой механики. Поскольку этот эффект наиболее ярко проявляется в молекулах с сопряженными связями, его обыкновенно называют эффектом сопряжения. Этот вид взаимодействия атомов отличается от индукционного следующими особенностями:

а) действие эффекта сопряжения имеет периодический характер. Этим объясняется ряд случаев, когда один и тот же атом или атомная группа, в зависимости от положения по отношению к другому атому (или группе), то повышает, то понижает реакционную способность последнего. Так реакционная способность галогена, связанного непосредственно с бензольным кольцом, по отношению к большей части реагентов очень мала (например, в хлорбензоле), в хлористом бензиле, напротив, хлор отличается большой активностью. Дальше реакционная способность хлора опять понижена, хотя не так, как в хлорбензоле, потом снова наблюдается некоторое повышение активности. Эффектом сопряжения объясняется и разница в свойствах звеньев бензольного кольца у всех гомологов и производных бензола, что проявляется, например, в правилах замещения;

б) в некоторых системах атомов эффект сопряжения мало ослабевает с увеличением расстояния. Так в уксусном альдегиде и в эфирах уксусной кислоты водороды метильной группы под влиянием карбонила становятся весьма реакционноспособными. Метилы в этих соединениях легко вступают, например, в различные реакции конденсации. У пропионового и масляного альдегидов, а также и у эфиров соответствующих кислот метильные водороды неактивны, т. е. введение в цепь одной или двух метиленовых групп сильно ослабляет расщепляющее влияние карбонила. Однако это влияние хорошо передается [1] через одну и даже через две группы с двойной связью (винилология) у кротонового и сорбинового альдегидов, у эфиров кротоновой и сорбиновой кислот.

Расстояние между метилом и карбониллом у сорбинового альдегида и эфиров сорбиновой кислоты сравнительно очень велико. Электрическое взаимодействие (индукционный эффект) при таком расстоянии было бы практически незаметным. Правильно ставится вопрос [2] о возможности передачи взаимного влияния атомов через очень длинные цепи в высокомолекулярных соединениях. Конечно, такая передача возможна только в виде эффекта сопряжения и ожидать ее можно лишь при соответствующем строении цепей;

в) эффект сопряжения в большой степени зависит и от пространственного строения молекул. Он проявляется только в плоских системах атомных ядер. Очень характерно в этом отношении изменение реакционной способности хлора в пара-хлорнитробензоле под влиянием метильных групп, различным образом расположенных [3]. Известно, что хлор в орто и пароположении к нитрогруппе во много раз более активен, чем тот же галоген в хлорбензоле. Два метила в ортоположении к самому хлору не снижают его реакционной способности, но метилы, расположенные рядом с нитрогруппой, уничтожают ее активирующее влияние. Это можно объяснить только тем, что кислородные атомы нитрогруппы выводятся из плоскости бензольного кольца.

Сопряжение как волновое взаимодействие

Перечисленные особенности эффекта сопряжения несомненно связаны с волновой природой электронов и атомных ядер. Эффект сопряжения имеет периодический характер, так как периодичность есть общее свойство волновых процессов. Резкая зависимость от строения молекул и в частности от пространственного строения объясняется тем, что волны, образующие электроны и атомные ядра, определенным образом распространяются в пространстве, занимаемом молекулой, и передача через эти волны того или иного взаимодействия атомов должна требовать совершенно определенной конфигурации всей системы, участвующей в этом взаимодействии. Наконец, именно волны могут комбинироваться так, что вызываемое ими взаимодействие атомов передается на весьма сравнительно большие расстояния.

В атомной физике можно указать еще пример воздействия друг на друга некоторых частиц, проявляющегося на необычных для данных условий расстояниях.

Современная физика признает три вида полей:

1. Электромагнитное поле, к настоящему времени наиболее хорошо изученное.

2. Поле тяготения, с которым связывают особые, непосредственно не наблюдавшиеся материальные частички — гравитоны.

3. Ядерное поле, которым обусловлено самое существование сложных (сложнее протона) атомных ядер. Действующие внутри ядра силы очень велики, но вызываемое ядерным полем притяжение протонов и нейтронов чрезвычайно быстро ослабевает с увеличением расстояния.

Рассмотрим с точки зрения этих представлений поглощение нейтронов ядрами атомов различных элементов [4]. Оказывается, эффективные сечения ядер, определяемые по поглощению нейтронов, могут совершенно не соответствовать размерам атомных ядер. Так, у урана сечение захвата медленных нейтронов равно $7,68 \cdot 10^{-24}$ кв см, а меньшее по размерам ядро гадолиния имеет сечение захвата $46000 \cdot 10^{-24}$ кв см. Отсюда находим, что нейтроны, пролетающие через уран, задерживаются только на расстоянии немного более $1,5 \cdot 10^{-12}$ см от центра ядра атома, а гадолиний задерживает их на расстоянии $120 \cdot 10^{-12}$ см от центра ядра, т. е. почти в 80 раз дальше. Какая сила задерживает эти нейтроны? Эта сила не может быть тяготением, так как ядро урана в полтора раза тяжелее ядра гадолиния

(атомные веса 238 и 157). Не может здесь действовать и электрический заряд, который у урана тоже почти в полтора раза больше (атомные номера 92 и 64). Наконец, силы ядерного поля на таком значительном расстоянии становятся ничтожно малыми.

Остается допустить, что в данном случае тоже проявляется какое-то волновое взаимодействие. Атомные ядра и нейтроны имеют волновую природу. Они представляют узлы каких-то волн, сгущения в материальной среде, которой неотъемлемо присуще движение, притом движение волновое. Своеобразное взаимодействие волн, комбинацией которых образованы те или иные частицы, вполне может приводить и к явлениям, не поддающимся объяснению с точки зрения представлений о трех видах поля. Сюда относятся рассмотренные нами эффект сопряжения в химии и поглощение атомными ядрами нейтронов в атомной физике. По-видимому, правильнее считать, что есть одна материальная среда, порождающая электроны, протоны, нейтроны, фотоны и так далее, а принимаемые современной физикой «поля» связаны только с определенными движениями в этой среде.

Всеобщий характер волнового взаимодействия

Когда в электронной химии разрабатывалось учение о двух основных видах взаимного влияния атомов — индукционном эффекте и эффекте сопряжения, то некоторые химики склонны были думать, что последний эффект может проявляться только в молекулах, где есть сопряженные системы связей в старом понимании этого термина, то есть чередующиеся простые и двойные связи, и во всяком случае системы с π -электронами. Были споры о том, существует ли «альтернативный эффект» (по наиболее характерному признаку волнового взаимодействия — периодичности) в цепях с простыми только связями. Идею «альтернирующего эффекта» или чередующейся полярности, как явления, весьма распространенного в органической химии, некоторые ученые выдвигали в различных формах уже с начала 22 века. Однако другие авторы отрицали чередование зарядов в насыщенных цепях [5].

Теоретически из того, что электроны и атомные ядра, с одной стороны, представляют частицы с определенным электрическим зарядом, с другой стороны, имеют волновую природу и волновые свойства, неизбежно вытекает двойственный характер взаимного влияния атомов в молекулах, и мы действительно, знаем эффект электрического взаимодействия или индукционный эффект и эффект сопряжения, обусловленный волновым взаимодействием. Но волновую природу имеют не только π -электроны, а вообще все электроны. Следовательно, принципиально волновое взаимодействие должно проявляться в большей или меньшей степени во всех молекулах, со всякими типами связей. Понятно поэтому, что химики стали говорить о «сверхсопряжении», потом стали различать более детально несколько видов сопряжения, как π - π -сопряжение, т. е. сопряжение в старом, узком понимании, σ - π -сопряжение или сопряжение простой и двойной связей, σ - σ -сопряжение или сопряжение двух простых связей. Новые типы сопряжения особенно основательно изучены в работах А. Н. Несмеянова с сотрудниками [6]. Сопряжением простой и двойной связей объясняется, например, взаимное влияние метильной группы и двойной связи в молекуле пропилена. Двойная связь присоединяет галогеноводороды в определенном порядке (правило Марковникова), а с другой стороны, под влиянием двойной связи становятся очень активными водороды метила.

К своеобразным проявлениям сопряжения относится уже отмеченная выше периодичность во влиянии бензольного кольца на реакционную способность хлора, где взаимное влияние атомов, притом влияние несомнен-

но волнового происхождения, передается через несколько простых связей.

Таким образом, волновое взаимодействие атомов, вызывающее эффект сопряжения, есть такое же общее явление, как и электрическое взаимодействие. Эффект сопряжения, как и индукционный эффект, должен действовать во всякой молекуле. Два вида взаимного влияния атомов всегда должны накладываться один на другой. Иногда они усиливают друг друга, иногда ослабляют. Кроме того, каждый из этих эффектов может иметь статический или динамический характер. Они могут вызывать определенное изменение электронной плотности в молекуле самой по себе (поляризация) или влиять на способность молекулы к изменению электронной плотности при тех или иных условиях (поляризуемость).

Одной из важнейших задач дальнейшего развития теории химического строения надо считать дальнейшее выяснение закономерностей действия обоих разобранных здесь видов взаимного влияния атомов. Мы должны иметь возможность не только объяснять уже известные факты в данной области, но и предсказывать новое. Для этого необходимо провести еще очень большую работу по экспериментальному изучению органических соединений и их реакций, используя и обычные химические методы и те новые средства исследования, которыми располагает современная физика.

Выводы

1. Известны два основных механизма передачи взаимного влияния атомов в молекулах — индукционный эффект и эффект сопряжения.

2. Индукционный эффект объясняется электрическим взаимодействием атомных ядер и электронов. Особенности эффекта сопряжения, именно периодичность его действия и большая зависимость от строения молекулы, указывают на то, что этот эффект связан с волновой природой электронов и атомных ядер.

3. Волновую природу имеют все электроны. Поэтому эффект сопряжения должен проявляться во всех молекулах, при всех типах связей. Это подтверждено теперь многочисленными фактами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии. Издание шестое, т. 1, стр. 132, 1954.
2. Семенов Н. Н. Новый этап в развитии химической науки и промышленности. «Правда», № 8 (14402), 1958.
3. Состояние теории химического строения в органической химии. Всесоюзное совещание 11—14 июня 1951 г., стенографический отчет 1952.
4. Мурач Н. Н. «Природа», 46, № 12, стр. 21—26, 1957.
5. Ремин А. Электронные представления в органической химии, 1950.
6. Реутов О. А. Теоретические проблемы органической химии, стр. 60—64, 1956.