

Г. В. ЧЕЛИНЦЕВ

## О ВАЛЕНТНОСТИ И СВЯЗЯХ

Несмотря на попытки разграничения областей приложения, теория резонанса противостоит классической структурно-электронно-стереохимической теории и перепуталась с ней в области явлений таутомерии. Слабость физических предпосылок и расчетов теории резонанса описана Burawoy [Chem. a. Ind. 51, (1944)]. В настоящей статье показана несостоятельность теории резонанса в плане органической химии и произведены некоторые уточнения и усовершенствования в понятиях классической теории. Эта статья продолжает серию очерков по теории органической химии, объединенных общей темой таутомерии [Успехи химии 7, 5 (1938); 14, 221 (1945); Изв. АН. СССР, Хим. отд., 1946, 313].

Классическая структурно-электронно-стереохимическая теория создавалась, прежде всего, под знаком соответствия ее представлений об устройстве органических частиц существующему их многообразию. Было установлено, что при одинаковых составах и весах частицы могут быть различными порядками сцепления атомов: простыми, двойными и тройными двухэлектронными связями, по правилам валентности, дублета и октета; было установлено, что при одинаковых составах, весах и структурах частицы могут быть различными размещениями атомов в пространстве по правилам тетраэдра и свободного вращения; было установлено, далее, что частицы могут быть различными порядками размещения электронов в валентных оболочках атомов, по способам ковалентности, электровалентности или радикалов (молекула, биполярный ион, бирадикал).

В созданных таким образом представлениях о внутренних факторах многообразия частиц заключено утверждение раздельности частиц, прерывности их скачкообразных превращений в процессах диссоциации—моляризации, таутомерии, присоединения, расщепления и замещения. Формулы и проекции структурно-электронно-стереохимической теории, в которых обозначения атомов оснащены черточками поделенных дублетов и точками неподеленных электронов, предназначены для выражения различий в структурах, конфигурациях и связях. Эти формулы определяют явление многообразия частиц—прерывность частиц—как правило, устойчивости порядков размещений электронов в валентных оболочках атомов; эти формулы имеют качественный смысл.

Согласно предсказаниям структурно-электронно-стереохимической теории, все частицы, организованные по ее правилам, способны к существованию (трудности получения некоторых из них объяснены их малой устойчивостью—псевдомерия); реальность ионов и радикалов утверждается явлениями равновесий диссоциации—моляризации, участием ионов и радикалов в реакциях, явлением непосредственно наблюдаемых ионов и радикалов; реальность малоустойчивых валентно завершенных структур утверждается их участием в реакциях и явлением десмотропных систем. Лаар, в его теории таутомерии, и Кекуле, в его теории осцилляции, объяснили непосредственную ненаблюдаемость некоторых структур столь быстрым взаимопревращением изомеров, при котором возможно принять существование взамен них одной промежуточной структуры.

Если на все частицы, предсказанные структурно-электронно-стереохимической теорией, оказались непосредственно наблюдаемыми, то, с другой стороны, было получено много соединений, не укладывающихся в правила и формулы этой теории. Эти соединения получили названия комплексных, молекулярных, ассоциированных и кристаллизационных, а для описания их были созданы теории Вернера и Косселя. Согласно этим теориям, распределение химического сродства атома не ограничивается числовыми правилами валентности, но оно может быть поделено также по правилам электростатики и координационных чисел.

Кроме того, структурно-электронно-стереохимическая теория с ее символами оказалась несовершенной в описании химических свойств и энергии связей, в описании междоатомных расстояний, валентных углов и полярности структур. Для объяснения особенностей в химическом поведении структур с кратными, сопряженными и ароматическими связями Тиле создано представление об остаточных и скрытых связях, согласно которому единицы валентности способны к расщеплению и к участию в образовании двух соседних связей. Для объяснения особенностей в химическом поведении связей были созданы, далее, представления о пространственных смещениях электронов внутри ковалентностей, выраженные в понятиях полярной связи, индукционного и электромерного эффектов.

Повидимому, Льюисом впервые высказана мысль о непрерывности градаций между ионной и ковалентной связями, что дало возможность рассматривать полярную связь в качестве их промежуточной разновидности. Ингольдом в теории мезомерии идея Тиле о расщепленных связях развита в представлении о возможности участия электронной пары в двух соседствующих ковалентных связях, т. е. о возможности размещения электронов не только в двух, но в трехвалентных оболочках атомов. В комбинации и развитии идей Кекуле, Тиле, Ингольда, Косселя и Льюиса Паулингом создана теория резонанса, согласно которой электроны, вследствие их волновой природы, не локализованы, но размазаны в структурах, а «истинные» состояния частиц должны быть выражаемы как наложение классических структур, имеющих значение составляющих, но раздельно не существующих «весов» в «суперпозициях».

Теория резонанса охватывает те надстройки классической теории, которые предназначены для заполнения слабых мест последней в описании многообразия частиц и их свойств. Возникновение теории резонанса оказалось возможным вследствие непосредственной ненаблюдаемости некоторых предсказываемых классической теорией частиц и устойчивости некоторых не предсказываемых ею частиц, но успех теории резонанса объясняется тем, что в ней даны дополнительные к классическим приемы описания особенностей в свойствах структур и связей. Теория резонанса рассматривается как развитие и дополнение классической теории, однако легко убедиться в том, что она ей противопоставлена.

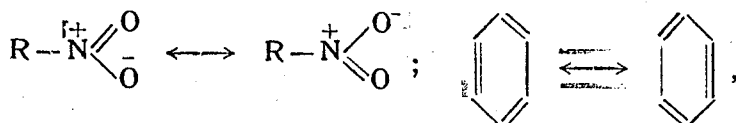
Если явление многообразия частиц описывается в классической теории как следствие различий порядков размещения валентных электронов в структурах (определяющих различия в их ядерных конфигурациях), то в теории резонанса, по соображениям волновой природы и размазанности, раздельность электронов отрицается и многообразие частиц описывается как следствие устойчивости их ядерных конфигураций. «Принципиально» способными к существованию объявлены структуры, различные по ядерным конфигурациям (таутомерия), а «принципиально» не способными к существованию — структуры, тождественные в указанном смысле (резонанс).

Непригодность подобного разграничения явлений таутомерии и резонанса может быть ясна из сравнения четырех описанных в предыдущей статье типов таутомерии (Изв. Ан. СССР Хим. отд., 1946, 313).

|                              |                                                                         |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Валентная<br>таутомерия      | $-c-b=c \rightleftharpoons a=b-c-$                                      |
| Цикловалентная<br>таутомерия | $-a-b=c \rightleftharpoons \begin{array}{c}   \\ a-b-c \end{array}$     |
| Цикловая<br>таутомерия       | $-a-b-c-d \rightleftharpoons \begin{array}{c}   \\ a-b-c-d \end{array}$ |
| Миграционная<br>таутомерия   | $-a-b-c \rightleftharpoons c-a-b-;$                                     |

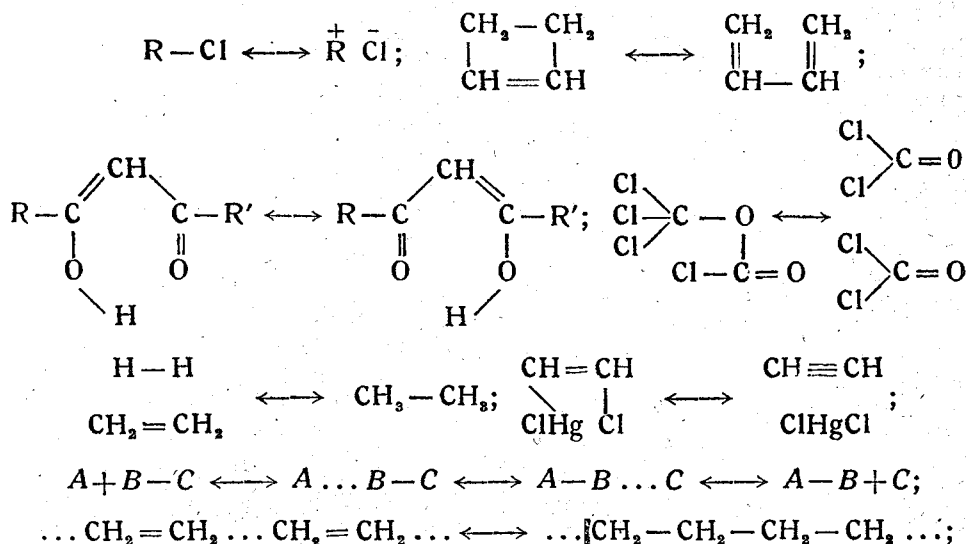
По смыслу структурных формул как «валентные», так и «ядерные» таутомеры различны по ядерным конфигурациям (междуатомным расстояниям, валентным углам), а крайние случаи таутомерии—валентная и миграционная—связаны промежуточными разновидностями. Что касается принципиальной способности к существованию, то реальность структур во всех случаях утверждается не тождеством или различием в ядерных конфигурациях, но участием структур в реакциях и фиксацией их в молекулах.

Условию конфигуративно-ядерного тождества удовлетворяют только «равноценные структуры», например:



неразличимые в плане классической теории, однако, и в таких случаях превращения структур, без относительных смещений ядер, достигаются не путем электронных перераспределений, но только путем дозволенных в стереохимической гипотезе вращений. Последовательное применение признака тождества ядерных конфигураций ведет к отрицанию резонансных отношений между классическими структурами.

Практически возможность включения структур в суперпозиции в качестве составляющих решается произвольным суждением о «незначительности» различий в ядерных конфигурациях, что приводит к включению в суперпозиции не только таутомерных и изомерных, но просто равновесных систем—к утверждению непрерывности частиц и реакций, например:



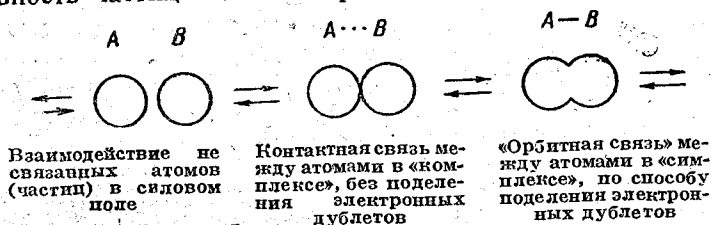
границы явлений таутомерии и резонанса (прерывности и непрерывности структур) становятся расплывчатыми, разница в понятиях таутомерии и

резонанса (поскольку в обоих случаях идет речь об отношениях, отличных по электронным структурам, и по ядерным конфигурациям частиц) становится неясной, а постулат о принципиальной способности и неспособности структур к существованию теряет всякую принципиальность.

Таким образом, классическая теория и теория резонанса совмещены в описании тех же явлений и противопоставлены друг другу, как учение о многообразии вследствие различий порядков размещения валентных электронов в структурах и как учение о многообразии вследствие различий в ядерных конфигурациях структур. В первой теории частицы рассматриваются как специфические, скачкообразно взаимопревращающиеся, отличные по устройству индивидуумы, во второй теории частицы рассматриваются как пространственно-количественные разновидности, отношения которых могут быть выражены механико-математическими приемами. Если правильность классической теории утверждается огромным положительным опытом соответствия ее многообразию частиц, то предсказываемое в теории резонанса (в согласии с идеями размазанности электронов и спонтанной устойчивости ядерных конфигураций) бесконечное многообразие структур, с нечетным и дробным размещением электронов в связях и с различными конфигурациями по осям свободного вращения, покоится только на отрицательном опыте непосредственной ненаблюдаемости некоторых малоустойчивых классических структур. Теория резонанса с ее способами выражения находится в противоречии с действительностью, а явление размазанного электрона следует искать в областях иных, нежели область применения теории резонанса в органической химии. Факты несоответствия классической теории многообразию и свойствам частиц, для описания которых созданы теории Тиле, Кекуле, Вернера, Ингольда и Паулинга, должны быть ныне объяснены не путем отрицания классической теории, но путем ее целесообразного развития. Так как непосредственная ненаблюдаемость классических структур (молекул, ионов, радикалов) легко может быть объяснена в развитой теории псевдомерии, важно согласовать классическую теорию с явлением устойчивых, не предсказываемых ею структур и с явлением неравноценности связей в различных структурах.

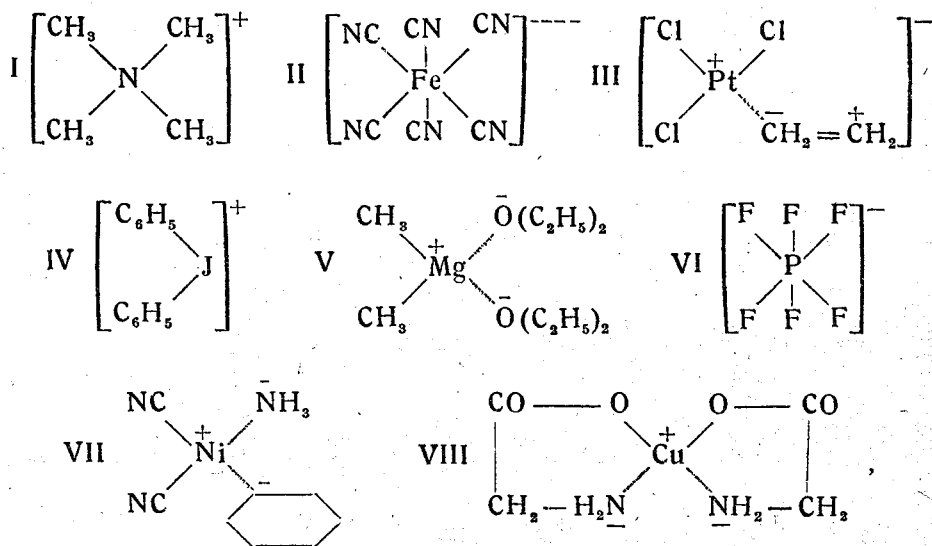
В современной физике и химии имеется достаточно опытных данных, понятий и представлений для целесообразного развития классической структурно-электронно-стереохимической теории. Из сопоставления этих данных, понятий и представлений возникает еще далеко не совершенная, но стройная картина «химического мира». Химический мир образован из раздельных, прерывных, энергетически ограниченных, качественно различных частиц (атомов, радикалов, ионов, молекул), связанных внутри себя и между собой в единое целое непрерывными и взаимодействующими электростатическими силами электровалентности (притяжения противоположных по заряду полюсов) и ковалентности (притяжения противоположных по спину электронов); в процессах непрерывных изменений пространственных взаимоотношений притягивающихся и отталкивающихся частиц происходят количественные изменения обоого рода связующих (между частицами и внутри частиц) сил; эти изменения сопровождаются скачкообразными качественными изменениями частиц, усложняющихся по мере возникновения новых комбинаций в их взаимодействиях.

Прерывность частиц можно выразить, повидимому, простой схемой:



которая означает, что правило устойчивости порядков размещения валентных электронов в структурах должно быть дополнено правилом устойчивости порядков контактов в структурах, что многообразие частиц зависит не только от различий в порядках размещения валентных электронов, но также от различий в порядках размещения контактов, что разрыв непрерывности в отношениях частиц имеет место как при изменениях в порядках размещения валентных электронов, так и при изменениях в порядках контактов, что раздельность (устойчивость) частиц во внутреннем и внешнем силовом поле обеспечивается энергиями орбитных и контактных связей, что частицы могут быть образованы посредством «орбитных связей» — обобщенных дублетов между атомами — и посредством «контактных связей» — без орбитного обобщения дублетов между атомами, ионами, радикалами, молекулами, — что число «орбитной валентности» атома определяется количеством его орбитных связей в данной частице, а понятие «контактной валентности» может быть использовано для описания числа контактов атома.

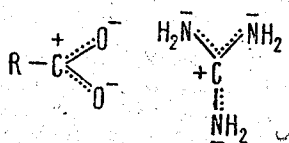
В схеме использовано понятие «симплекса», противопоставленное понятию «комплекса» и обобщенное с ним в понятии «частицы». Под «частицей симплексом» понимаются атомы или системы из орбитно-связанных атомов — молекулы, ионы, радикалы; сюда же относятся орбитно-связанные «комплексные частицы» (I, II, IV, VI):



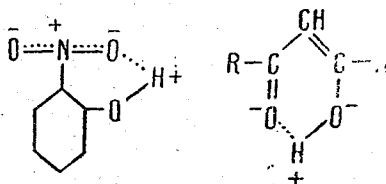
признанию орбитных связей в которых препятствуют только условные барьеры валентности и октета. Под «частицей комплексом» понимаются молекулы (в том числе молекулярные, рацемические, ассоциированные и тому подобные соединения), ионы или радикалы из контактно связанных симплексов; сюда же относятся комплексы, в которых комплексобразователь контактно связан с участниками первой сферы (III, V, VII, VIII). Понятия симплекса и комплекса не имеют абсолютного значения, так как комплексы образованы из симплексов и внутри симплексов возможны контактные связи; эти понятия описывают орбитную и контактную индивидуальность частиц.

Для описания свойств частиц (реакционной способности, энергии связей, межуатомных расстояний, валентных углов) первостепенное значение имеет правильное размещение в формулах черточек и пунктиров орбитных и контактных связей и точек неподеленных электронов — сим-

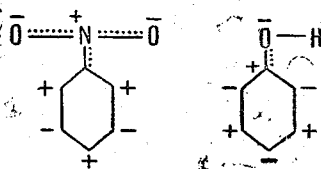
волов, описывающих качественные различия структур; кроме того, во многих случаях целесообразно оснащение формул символами их количественных различий в пределах данных орбитных и контактных структур—плюсами и минусами полярности, например



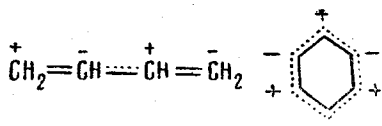
Симметрия в конфигурациях



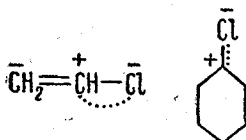
Водородная связь (клещевание)



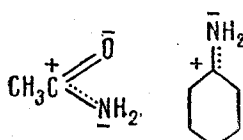
Ориентация заместителей (анионы  $\kappa^+$ , катионы  $\kappa^-$ )



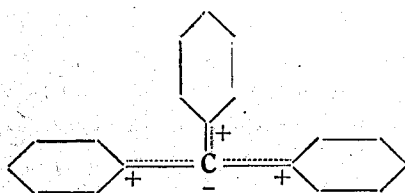
Межуатомные расстояния, несвободное вращение, сниженная энергия, плоская конфигурация



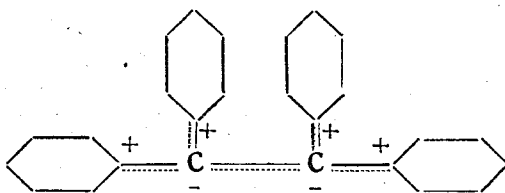
Неподвижность галоида



Сниженная основность



Устойчивость радикала

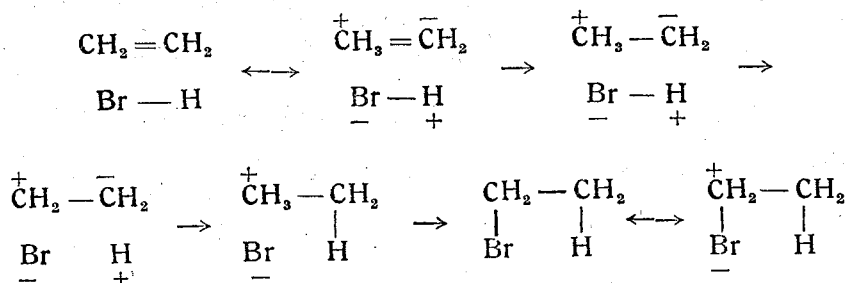


Насыщенность двойной связи

В приведенных формулах далеко не исчерпаны весьма сложные отношения внутри частиц, они лишь намечают путь описания особенностей частиц, без искажения смысла классических формул. «Непрерывность градаций между ионной и ковалентной связями» означает непрерывность количественных соотношений кулоновских и обменных сил в полярной связи, но не означает отрицания качественного различия в устройстве орбитных и контактных связей (в способе взаимодействия атомов); классические формулы могут быть совершенствуемы, но не могут быть слагемы в суперпозициях.

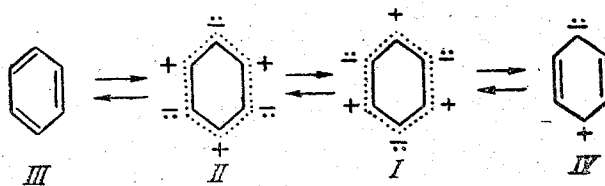
При описаниях частиц в движении («механизмов реакций») — процессов диссоциации-моляризации, таутомерии, замещения, присоединения и расщепления — формулы, отличные по размещению электронов или контактов, должны быть соединяемы обычными стрелками скачкообразных качественных превращений, но для соединения формул, различных лишь

по состоянию полярности, возможно использование двусторонних стрелок синсвязности, лишенных смысла синхронности и синстеричности, например:



приведенные структуры сосуществуют не в «резонансе», но во времени— в последовательных прерывных изменениях связанности частиц и в последовательных непрерывных изменениях полярности частиц. Рекомендация составляющих суперпозиций в качестве «реакционных формул» нелепа по существу: реакционные структуры невозможны вне реакций, но образуются в реакциях и всегда конкретны.

Для бензольного ядра в вышеприведенных формулах принята внутрионизированная структура. Сопоставление систем, обладающих ароматическим характером (химической специфичностью, плоской конфигурацией, пониженной энергией),—бензола, нафталина, антрацена, пирена, тиафена, пиридина, циклопентадиениланиона, пироксонийкатиона, триборинтриамина и т. п.—не оставляет сомнения в том, что особенности ароматических систем могут быть объяснены только как следствие электронного секстета, образованного из трех неподеленных дублетов, в пятичленном или шестичленном циклах. Станным образом, при обсуждении формул бензола все внимание было обращено на соответствие их требованию симметрии и почти вовсе не были учтены важнейшие особенности, определяющие неравноценность соседствующих углеродов бензольного ядра: ориентации катионных и анионных замещений, ориентации перегруппировок, различия в свойствах орто или пара и мета-замещенных и т. п. Эта неравноценность в совокупности с вышеприведенным суждением о трехдублетном секстете определяет внутрионизированную структуру бензольного ядра (I), легко превращаемую по способу валентной таутомерии в свою ионоизомерную структуру (II), в структуры Кекуле (III) и в хинонные структуры (IV):



Если трехдублетный секстет в пяти- или шестичленном циклах является главным фактором «ароматического характера», то совершенство замкнутой системы контактов «ароматической связи» служит фактором выраженности ароматического характера.

Совпадение признаков резонанса структур (кратных и ароматических связей, неподеленных электронов, зарядов) с признаками способности структур к контактированию, возможность которого определяется соседством разноименных полюсов в орбитных конфигурациях структур (атомы с неподеленными валентными электронами отрицательно полярны, атомы

с незаполненными валентными оболочками: положительно полярны, атомы с кратными и ароматическими связями, поочередно, положительно и отрицательно полярны) убеждает в том, что особенности структур, объясняемые их резонансом, являются следствием образования контактных связей между разнополярными сближенными атомами, в пределах данных орбитных структур. Рассмотрение частицы как орбитно-контактно-полярной системы, образованной по правилам валентности, октета, координации, электростатики, тетраэдра и упаковки, существующей в пространстве, в силовом поле и в движении, составляет предмет «новой структурной теории», охватывающей структурную, электронную, стерическую, координационную, механическую и полярную теории в химии.

### Выводы

Теория резонанса в органической химии не соответствует явлению многообразия частиц. Слабые места классической теории, открывшие возможность проникновения теории резонанса в органическую химию, могут быть укреплены целесообразным усовершенствованием некоторых ее понятий и представлений. В этих целях развиты понятия «прерывности и непрерывности частиц», «орбитных и контактных связей», «орбитной и контактной валентности», «симплексов и комплексов», «полярных атомов», «ароматической связи» и «новой структурной теории».

Институт органической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
10. I. 1946

## ON VALENCY AND LINKAGES

By G. V. CHELINTZEV

### Summary

The resonance theory in organic chemistry is in disagreement with the phenomenon of multiform particles. The weak points of the classical theory, which had opened to the resonance theory the way into organic chemistry, can be made stronger by an expedient improvement of some of its notions and conceptions. With this aim in mind there have been developed the conceptions of «continuity and discontinuity of particles», «orbital and contact linkages», «orbital and contact valency», «simplexes and complexes», «polar atoms», «aromatic linkage» and «new structure theory».

Institute of Organic Chemistry  
Academy of Sciences of the USSR