

## ДИСКУССИЯ

Г. В. ЧЕЛИНЦЕВ

### ЕЩЕ РАЗ О КВАЗИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И ГИПЕРКОНЪЮГАЦИИ

В № 4 этого журнала за 1949 г. была опубликована моя статья, посвященная критике теоретических работ А. Н. Несмеянова с сотрудниками, и тотчас вслед за ней — статья Несмеянова и Сазоновой, в которой утверждается несостоятельность моей критики. В связи с тем, что в возникшей таким образом дискуссии затронуты на конкретном материале вопросы, имеющие первостепенное значение для современной химической теории, и вследствие того, что ответная статья Несмеянова содержит ошибочные суждения, я вынужден продолжить дискуссию этой статьей.

А. Н. Несмеянов пишет (стр. 424): «полагаю, что такие экспериментально установленные факты, как симметрия иона  $\text{CO}_3$  в кристаллической решетке и одинаковость в нем расстояний всех трех кислородных атомов от углеродного, как наличие оси шестого порядка в молекуле бензола (на основании оптических исследований его и его дейтерозамещенных), с неизбежностью приводят к выводу о существовании явления мезомерного (резонансного) выравнивания связей»... Если бы в этом суждении были выброшены слова — мезомерного (резонансного), — то все было бы в порядке. Однако наблюдаемое явление выравнивания связей не включает в себя умозрительного объяснения этого явления, как следствия мезомерной (резонансной) делокализации электронных орбит во всех атомах и связей — между всеми атомами. В приведенном суждении Несмеянов, в целях доказательства истинности представления, использует прием отождествления представления с явлением. Это позволяет ему обойти молчанием данное мной [1] в «новой структурной теории» объяснение явления выравнивания связей, как следствия симметричной локализации электронных орбит в пределах одного или двух атомов, и связей между парами атомов. Указанное объяснение доказывает отсутствие необходимости в теориях мезомерии и резонанса.

Несмеянов продолжает (стр. 424): «Если придавать серьезное значение высказываниям таких авторов, как Уэланд, объявляющих резонанс умозрительной концепцией, а затем рассматривающих влияние его на свойства молекулы, то резонансу следует предъявить обвинение не в механицизме, как это делает Челинцев, а в чистейшем махиизме. Однако это обвинение следует отнести именно к авторам, исповедующим подобные «истины», а не к явлению»... Здесь прием отождествления представления с явлением позволяет Несмеянову интерпретировать мои выводы о механицизме теории резонанса, как выводы о механицизме явления выравнивания связей. Эта очевидная нелепость оказывается полезной Несмеянову в целях скрывания методологической порочности теории резонанса. В самом деле, поскольку резонанс не представление, а явление, и поскольку обвинение явления в механицизме абсурдно, — следует критиковать не теорию резонанса в целом, а только те или иные ошибки ее авторов. Таким образом, Несмеянову удается обойти молчанием мою философскую критику\* теории резонанса (стр. 418—420).

Что же, однако, считает Несмеянов тем ценным содержанием теории резонанса (тем «ребенком в ванне»), которое определяет ее практическую необходимость? Несмеянов пишет (стр. 424): «В мезомерии (резонансе) для химика существенно то, что при переходе от данного соединения (назовем его стандартным) к тому или иному его производному в группировке атомов, соответствующей стандартному соединению, наступает перераспределение плотности облака валентных электронов сравнительно со стандартным соединением, отвечающее некоторой минимальной энергии системы». Но действительно ли представление о перераспределении электронной плотности в реакционных процессах является монополярной принадлежностью теории резонанса?

\* Легко видеть, что осуществленный мной анализ [1] методологического содержания современной химической теории относится к ее существу, а не только к тем или иным, отражающим это существо, высказываниям теоретиков.

Конечно, нет. Это представление принято и в классической теории. Разница в том, что в теории резонанса не делается принципиального различия между перераспределениями электронной плотности в пределах и за пределами данной химической структуры, тогда как в классической теории первые процессы рассматриваются как количественные полярные преобразования данной частицы, а вторые — как качественные реакционные преобразования одной частицы в другую частицу. Теории мезомерии и резонанса могли бы оказаться необходимыми лишь в случаях невозможности объяснения особенностей частиц полярными состояниями их химических структур. Таким случаем Несмеянов считает, очевидно, случай квазикомплексных соединений. Очень жаль, что при этом он обходит полным молчанием предложенные мной для описания квазикомплексных соединений формулы (стр. 412), определяющие бесполезность мезомерных или резонансных формул Несмеянова и самого представления гиперконъюгации.

Много усилий затрачено Несмеяновым на утверждение незаконности моих переводов его мезомерных формул на язык суперпозиций. Ради такого утверждения Несмеянов готов признать ошибочность подобных же собственных своих переводов (стр. 424). Ради такого утверждения Несмеянов готов признать недействительность тех объективных физических данных, которые были использованы им ранее как доказательства мезомерности молекул квазикомплексных соединений (стр. 425). Ради такого утверждения Несмеянов готов признать (стр. 424—426), что мезомерии, вероятно, и нет, что кривые стрелки в его мезомерных формулах означают может быть только направления электронных смещений в реакциях, что, поэтому, его суждения в плане теории резонанса, охватывающей якобы не электромерные, но только мезомерные эффекты, нельзя считать достоверными. Таким образом, ради утверждения незаконности перевода его мезомерных формул на язык суперпозиций, Несмеянов идет на большие жертвы.

В чем же тут дело? Дело в том, что Несмеянов хочет обойти мою критику.

Во всех прежних статьях и докладах Несмеянов пользовался и языком мезомерии и языком резонанса \*. Имя в виду неудобство дискуссии по сложному теоретическому вопросу на двух языках одновременно, я избрал более четкий резонансный язык и перевел, пользуясь примерами самого Несмеянова, некоторые его мезомерные формулы на язык суперпозиций. Законность таких переводов была обоснована мной и теоретически (стр. 411—412, 415—418).

Никак не опровергая моей аргументации, Несмеянов попросту утверждает, что совмещение в суперпозициях значительно отличных по ядерным конфигурациям составляющих структур запрещено, тогда как в его соответствующих мезомерных формулах правило совмещаемости не нарушено — кривые стрелки в этих формулах выражают не мезомерный, но электромерный эффект (стр. 424—426). Однако, известно, что правило сходства ядерных конфигураций составляющих структур в суперпозициях никак не запрещает заменять реакционные стрелки на резонансные стрелки в любых реакционных выражениях изомеризации, расщепления, присоединения или замещения, но только указывает на то, что в случае значительных конфигуративных различий соединенных стрелками структур суперпозиция обычно будет описывать не устойчивую частицу, а неустойчивое «переходное состояние» или «активный комплекс» (см. приведенные ниже цитаты из книг Паулинга и Уэланда, из статей Кабачника и Сморгонского). Суперпозиции последнего рода как раз в полной мере, заключают тот электромерный эффект, который, по мнению Несмеянова, может быть выражен только в мезомерных формулах и что якобы делает их не переводимыми на язык резонанса. Таким образом, утверждение незаконности перевода мезомерных формул на язык суперпозиций, утверждение смысловой неравнозначности тех и других ни на чем не основано.

Все же принесенные Несмеяновым жертвы не напрасны; их ценой ему удается создать иллюзию, что моя критика, направленная против резонансного варианта его теоретических суждений, недействительна для их мезомерного варианта. Сдав резонансные позиции, Несмеянов рассчитывает окопаться на мезомерных позициях.

Однако эти устарелые позиции весьма ненадежны. Пожалуй, достаточно напомнить мои полярные формулы (стр. 412), чтобы обнаружить практическую бесполезность мезомерных формул Несмеянова. Пожалуй, достаточно указать на нелепость идеи непосредственного выражения в конституционной формуле возникающих лишь в конкретных условиях многообразных свойств частицы, т. е. и мезомерного и электромерного эффектов сразу, чтобы обнаружить методологическую порочность\*\* теории мезомерии.

Слабость мезомерной позиции ощущает и Несмеянов. Он пишет (стр. 425): «Наконец, о «существовании и предсуществовании». Возможно, что это образное выражение так же как и другие подобные, («федеративные» структуры), взятые нами в нашей статье,

\* При этом Несмеянов много раз подчеркивал равнозначность теорий мезомерии и резонанса. Даже в данной статье он трижды на одной странице (стр. 424) признает то же самое.

\*\* С философской точки зрения идея «реакционной формулы», т. е. формулы, одновременно и непосредственно выражающей и конституцию и свойства частицы, означает отождествление качества со свойствами, отрицание (познаваемой, конечно, в ее свойствах) «вещи в себе».

в кавычки и освобожденные Челинцевым от кавычек (1), и неудачны как образ. Однако из текста наших работ совершенно ясна самая мысль о том, что в молекуле, подвергающейся реакционной атаке, места разрывов намечены наличием в ней сопряженных ослабленных связей (или, как мы теперь более склонны думать, сопряженных повышенно поляризуемых связей) и что эти места разрывов в квазикомплексных соединениях отграничивают участок молекулы, способный стать самостоятельной молекулой»... Поскольку понятие «предсуществования»\* использовалось ранее Несмеяновым в значениях, например, наличия тройной ацетиленовой связанности (а следовательно, «федеративности» ацетилена) в молекуле хлормеркурвинилхлорида, это понятие было не неудачным, но вполне удачным. Отрицание такого его значения равносильно окончательному признанию того, что кривые стрелки в мезомерной формуле Несмеянова указывают не стационарное смещение электронов в молекуле, а только возможное направление такого смещения в некоторых реакциях. Но в таком случае в формуле не остается ничего мезомерного. Создается впечатление, что Несмеянов отказался также и от позиций теории мезомерии и отступил в неизвестном направлении. Несколько подозрительным, однако, остается то, что отступление было осуществлено уже слишком незаметно — признаки его имеют камуфляжный характер.

Далее Несмеянов пишет (стр. 425): «Рассуждения Челинцева о перерастании друг в друга резонансных структур в молекуле не реагирующего вещества (например в стереоизомерных хлорвинилмеркурхлоридах), долженствующем обусловить их взаимное превращение, приходится оставить на совести Челинцева, так же как и многое в его изложении наших работ и взглядов»... Не желая ничего оставлять на своей совести, я поясню свою мысль. Из того, что стереоизомерия наблюдается только в тех случаях, когда конфигуративное отождествление стереоизомеров сопряжено с необходимостью разрывов и сцеплений связей (как угодно различные по ядерным конфигурациям «изомеры» вращения по осям простых связей не существуют раздельно — не имеют значения изомеров, — но только значение различных количественных состояний одной молекулы), и из того, что наличие ацетиленовой связанности в цис- или транс-мезомерных структурах хлормеркурвинилхлоридов определяет отсутствие необходимости разрывов и сцеплений связей в процессе конфигуративного отождествления, следует, что либо стереоизомерные хлормеркурвинилхлориды невозможны, либо, что никакой мезомерной или резонансной гиперконъюгации, никакой ацетиленовой связи в их молекулах нет. Использование Несмеяновым полученных им цис- и транс-изомеров хлормеркурвинилхлорида в целях не отрицания, но утверждения явления гиперконъюгации оказывается недоразумением.

Вторая часть статьи Несмеянова посвящена доказательству того ранее выдвинутого им положения, что псевдомерные превращения должны рассматриваться не как проявления таутомерии, но как проявления гиперконъюгации. Без какого бы то ни было ущерба для существа дела можно оставить в стороне приводимые Несмеяновым данные, определяющие либо О-, либо С-локализацию связи металла в металлзамещенных карбонильных соединениях; я всегда отстаивал именно эту точку зрения [2], здесь у меня с Несмеяновым нет никаких расхождений во взглядах. Точно так же положение Несмеянова о том, что замещение металла в О-металлзамещенных карбонильных соединениях при углероде (или наоборот) не требует предварительной изомеризации О-изомера в С-изомер (или наоборот), — находится в полном соответствии с моей интерпретацией механизма псевдомерных превращений [3].

Здесь мы стоим на противоположных позициях в том смысле, что по-моему таким замещениям предшествует разрыв связи металла и изомеризация остатка, а по Несмеянову — разрыв связи металла, возникновение связи с заместителем и изомеризация осуществляются одновременно, как только непрерывный процесс. Это противоречие имеет принципиальное значение — мое представление основано на классических законах локализации орбит и связей, тогда как представление Несмеянова основано на резонансных постулатах делокализации орбит и связей. В моем представлении реакция имеет значение прерывного изменения химической структуры, предшествуемого, сопровождаемого и последующего непрерывным изменением в размещении атомных ядер и электронной плотности; в представлении Несмеянова реакция имеет значение только непрерывного изменения в размещении атомных ядер и электронной плотности. Мое представление соответствует понятию Бутлерова о химической структуре и понятию Энгельса о химическом движении; в представлении Несмеянова дано сведение этих понятий к понятиям механической структуры и механического движения.

Представление Несмеянова соответствует существу теорий мезомерии и резонанса. Уэланд пишет [4]: «в ходе реакции структура системы меняется непрерывно от I до II»... «Когда истинная система имеет наибольшее значение, система является ... резонансным гибридом, в котором участвуют структуры I и II. Такое состояние называется обычно **активным комплексом**, или **переходным состоянием** реакции»... «Активный комплекс всегда является резонансным гибридом между несколькими структурами». Кабачник пишет [5]: «Переходное состояние характеризуется таким сближением реагирующих молекул, когда между ними возникает обмен

\* Кстати, вопреки указанию Несмеянова, его выражения «предсуществование», «федеративность» и «автономность» даны мной в кавычках (стр. 411) и только в повторениях кавычки опущены.

электронов, т. е. возникают новые связи при еще неразрывавшихся старых связях». Сморгонский пишет [6]: «Образование новой и разрыв старой связи может происходить одновременно, как единый непрерывный процесс, когда по мере приближения нового заместителя постепенно высвобождается старый. Переходное состояние может быть представлено как суперпозиция структур». Паулинг пишет [7]: «Активные комплексы, представляющие промежуточные стадии химических реакций, являются почти без исключения нестабильными молекулами, резонирующими между несколькими валентными структурами». Таким образом вышеописанное отступление Несмеянова с позиций резонанса на позиции мезомерии и с позиций мезомерии в далекий тыл было ложным — этот маневр был предпринят только в целях отведения огня противника от занимаемых позиций.

В утверждении непрерывности процессов псевдомерных замещений Несмеянов пытается найти доказательства реальности понятия гиперконъюгации. Решающее доказательство того, что образованию связи с заместителем не предшествует разрыв связи с металлом, Несмеянов видит в том, что если изомерные броммагнийзамещенные дифенилпропиомезитилены образуют при бензоилировании изомерные бензоаты, то полученные из них действием иодистого тетраметиламмония анионы дают один и тот же бензоат \*. Однако при этом упускается из вида, что время, потребное для изомеризации аниона, может оказаться большим, нежели время, потребное для связывания бензоильного катиона с анионом, тогда как в условиях предшествующего бензоилирования приготовления аниона (из броммагнийзамещенного кетона и иодистого тетраметиламмония) имеется слишком достаточно времени для его изомеризации. Многочисленные данные о зависимости направлений псевдомерных замещений от природы металла и связанного с ним остатка, а также — от природы заместителя, свидетельствуют, что кинетика псевдомерных замещений имеет важнейшее значение в определении их направлений. Таким образом, данное Несмеяновым доказательство гиперконъюгационного механизма псевдомерных замещений недействительно и представление о гиперконъюгации сохраняет чисто спекулятивное значение.

Третья часть статьи Несмеянова посвящена рассмотрению понятия таутомерии. Соглашаясь со мной, что понятие гиперконъюгации так же приложимо к явлениям десмомерии, как и к явлениям псевдомерии (стр. 431), Несмеянов отказывается от своего предложения о разграничении явлений таутомерии и псевдомерии по признаку гиперконъюгационного механизма последних. Взамен этого, следуя моему совету (стр. 414), Несмеянов предлагает отграничить явления двойственного поведения веществ в реакциях по признаку сосуществования, определяющих эту двойственность структур или в равновесиях, или в суперпозициях и считать первого рода явления явлениями таутомерии, а второго рода — гиперконъюгации. Однако мной было указано (стр. 415), что даже при допущении реальности суперпозиций, последний признак остается условным. В большинстве случаев нельзя сказать, является или не является структурно-аномальное направление реакции следствием предварительной изомеризации молекулы. Таким образом, прежнее условное разграничение явлений десмомерии и псевдомерии не уточняется, но только усложняется.

Несмеянов возражает против условности. Он пишет (стр. 431): «разница обоих типов соединений заключается в том, что в эноле подвижный вследствие  $\sigma$ -сопряжения атом водорода способен в виде протона переключаться к третьему углеродному атому триады, в результате чего энол превращается в аллелотропную смесь, а металл (магний и литий) энولات, хотя и лабильзованный в силу того же  $\sigma$ -сопряжения, этого не делает, как это экспериментально устанавливает настоящее исследование (причина лежит, очевидно, в энергетических особенностях связей  $O-M$  и  $C-M$ , сравнительно с  $OH$  и  $C-H$ )» ... Однако, как можно утверждать невозможность взаимопревращений металлозамещенных кетознолов, когда в той же статье описан случай такого превращения (стр. 429, 436)? И что это за отличие ковалентных  $O$  или  $C$  металлических связей от  $O$  или  $C$  водородных связей, приводящее к столь поразительному различию в природе прототропных и металлотропных соединений? И почему изatin, будучи прототропным, псевдомерен, а литийдифенилпропиомезитилен, будучи металлотропным, десмомерен? О «четком и принципиальном» признаке не может быть и речи.

Каков же на сегодняшний день объем понятия гиперконъюгации и в какой степени признак гиперконъюгации априорно пригоден для обобщения и разграничения явлений? Прежде всего бросается в глаза быстрое разрастание понятия гиперконъюгации в работах Несмеянова. С явлений легкой расщепляемости молекул, содержащих системы из двух атомов, связанных с резко различными по электрофильности атомами, это понятие распространилось на явления подвижности  $\alpha$ -водорода в карбонильных соединениях, на явления псевдомерных замещений, на явления десмомерии (стр. 422, 423, 431), и легко видеть, что в значении смещения электронов в реакциях (стр. 424—426) это понятие распространяется на все реакционные превращения. Ясно, что оно

\* Кстати сказать, суждения Несмеянова о цис-транс-взаимоотношениях изомерных металлозамещенных дифенилпропиомезитиленов совершенно произвольны (стр. 427—429). Приведенные данные о их свойствах говорят скорее в пользу их кетознольных взаимоотношений. Я не останавливаюсь ближе на этом вопросе только потому, что он не имеет значения для существа дальнейших моих или несмеяновских рассуждений.

никак не может быть пригодно в качестве признака для обобщений или разграничений явлений. Попытка Несмеянова использовать признак гиперконъюгации для разграничения родственных явлений десмотропии и псевдомерии и обобщения последних с чуждыми им реакциями расщепления была обречена на неудачу.

Дело обобщения или разграничения явлений далеко не так просто, как это кажется на первый взгляд. Существует бесконечное число признаков, которые могут быть использованы для самых разнообразных обобщений и разграничений явлений. Имея опыт в обобщениях [1], я знаю, как трудно выбрать среди других тот важнейший признак, разграничение и обобщение по которому было бы плодотворно для целесообразной классификации явлений и вскрытия действующих в них закономерностей. Один из таких признаков — признак соответствия или несоответствия реакционных превращений «закону радикалов», т. е. признак изомеризации остатка в реакциях, был положен мной в основу нового отграничения таутомерных превращений от обычных превращений и создания нового понятия таутомерии. Этот признак оказался весьма полезным именно потому, что он определяет важнейшую особенность большого количества разнородных реакций перегруппировок, четко отличающую их от обычных реакций. Однако Несмеянов находит, что признак изомеризации остатка охватывает не только разнообразные перегруппировки, но любые реакционные превращения. Всякий, кто прочтет мою статью «О таутомерии» [1] и просмотрит приведенные в ней примеры, легко убедится в обратном. Данная Несмеяновым в его примерах (стр. 430) интерпретация признака изомеризации остатка свидетельствует только о полном нежелании Несмеянова познакомиться с работами того оппонента, который со своей стороны не пожалел труда, чтобы своей критикой помочь Несмеянову исправить его ошибки.

### Выводы

Понятия квазикомплексных соединений и гиперконъюгации, как практически бесполезные и методологически порочные, должны быть отброшены.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Челинцев, Очерки по теории органической химии, Госхимиздат, 1949.
2. Г. В. Челинцев, там же, стр. 23, 50, 72, 104—105.
3. Г. В. Челинцев, там же, стр. 61, 69.
4. Дж. Уэлланд, Теория резонанса, ИЛ, 1948, стр. 313, 315.
5. М. И. Кабачник, Усп. хим. 17, 103 (1948).
6. Л. М. Сморгонский, Усп. хим. 13, 338 (1944).
7. Л. Паулинг. Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, стр. 415.