

ЭЛЕКТРОННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ПУТИ ЕЕ РАЗВИТИЯ В СССР (1917—1947)

В. В. Разумовский

Электронная теория, быстро завоевав область неорганической химии, медленно проникала в органическую химию. И только в последние два десятилетия электронная теория заняла ведущее положение в решении важнейших проблем органической химии и стала ее движущим началом. Основной чертой развития электронных представлений в органической химии является их преемственная связь с теорией строения.

В 1917 г. вышла в свет монография А. М. Беркенгейма „Основы электронной химии органических соединений“ [1], в которой с точки зрения электронной теории впервые было исследовано строение, свойства и реакции представителей всех основных классов и групп органических соединений. В электронной химии до работ А. М. Беркенгейма [2] господствовали представления о чисто ионной природе связей в органических молекулах. В основе данных представлений [3] и [4] лежала теория Дж. Дж. Томсона [5], утверждавшая, что химическая связь в органических молекулах осуществляется путем перехода электрона от одного атома к другому. При этом атом, который теряет свой электрон, заряжается положительно и соответственно другой атом, присоединяющий электрон, приобретает отрицательный электрический заряд. Взаимное электростатическое притяжение противоположно заряженных атомов и обуславливает химическую связь между ними.

Теория А. М. Беркенгейма глубже подошла к раскрытию внутренней природы химической связи в органических соединениях, указав, что связывающий атомы электрон как бы одновременно принадлежит обоим атомам и лишь смещается в сторону одного из них. „Мы уже знаем, что электроны со своего нормального положения в электронейтральном атоме только оттягиваются к точке соприкосновения его с другим реагирующим с ним атомом таким образом, что электрическое поле электрона теперь заходит в этот чужой атом, не оставляя, однако, в то же время и своего коренного атома“, — говорил и писал А. М. Беркенгейм в период 1914—1916 гг. [6]. Как известно, основным постулатом теории ковалентной связи Г. Н. Льюиса (1916—1923 гг.) [7] является одновременное участие одного электрона в построении устойчивых („октетных“) внешних электронных оболочек двух атомов. Сопоставление руководящих принципов теорий А. М. Беркенгейма и Г. Н. Льюиса механизма образования межуатомной связи вскрывает их общие черты и дает возможность установить корни теории ковалентной связи в трудах А. М. Беркенгейма. Второй принцип электронной теории А. М. Беркенгейма постулировал ионную природу органических реакций: „Всякой химической реакции, безразлично какого типа, должна предшествовать предварительная диссоциация реагирующих молекул на ионы“. И этот принцип теории А. М. Беркенгейма победоносно выдержал испытания времени.

Под влиянием теории ковалентных связей Льюиса, осуществляемых без участия электростатических сил и ионных соотношений, в органической химии

стали вновь укрепляться взгляды о неионном характере органических реакций. Эти взгляды были поколеблены сначала работами английского химика Лоури (1923—1925 гг.) [8]. Исследования Лоури показали, что в ненасыщенных органических соединениях ковалентные связи сочетаются с полярными связями. Еще ближе к принципу теории А. М. Беркенгейма подошли французские химики Прево и Киррман (1931 г.) [9], разрабатывая ионную теорию органических реакций. Согласно Прево и Киррману, все реакции в органической химии — ионные реакции. Перед началом реакции в органической молекуле происходит преобразование ковалентных связей в связи полярные, в силу чего в момент реакции каждая молекула обладает полярной структурой.

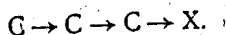
Электронная теория А. М. Беркенгейма обосновала и расширила основные закономерности структурной теории для реакций присоединения, замещения и отщепления в органической химии. Электронные формулы А. М. Беркенгейма установили и влияние структурных условий молекулы на полярные свойства, характер и степень ее электролитической диссоциации [10]. Остается указать, что выдвинутая в 1920 г. Кэем [11] теория альтернирующих полярностей дала точно такое же электронное толкование органическим реакциям (реакции присоединения галогеноводородов к олефинам и непредельным кислотам, изомерия алкилбромидов и др.), как и теория А. М. Беркенгейма (1914—1917 гг.). Экспериментальные исследования А. М. Беркенгейма и его учеников (1933—1938 гг.) в области применения электронной теории в химии органических соединений внесли новое в органическую химию [12]. В первых экспериментальных работах А. М. Беркенгейм подошел к изучению, на основе принципов электронной теории, изомерии нитросоединений, строения аминоксидов, изомерии сульфопроизводных нафталина, антрацена и антрахинона, электроизомерии ортотолуидинов и их производных, а в дальнейшем — химии антималярийных веществ, тискола и других лекарственных препаратов [13]. В результате этих исследований, были доказаны в частности, выводы теории А. М. Беркенгейма об электроизомерии ортотолуидина [14], равно как о возможности получения ценного промежуточного продукта в производстве ализариновых красителей — „серьбряной соли“ (β-моносульф-фоантрахинона) из 2,6-дисульф-фоантрахинона [15].

Постепенно в электронной органической химии выкристаллизовались два главных направления: первое направление подчеркивало периодическое чередование зарядов в цепных и циклических органических структурах — альтернирующую полярность (А. М. Беркенгейм, Т. Лоури, Ш. Прево и А. Киррман, Ф. Арндт, Б. Эйстерт); второе направление поляризацию и поляризуемость молекул связывало с различными типами смещения в них электронов — полярными эффектами (Х. К. Ингольд, Р. Робинсон, Дж. Бекер, К. Шэппи, Е. Ингольд, Г. Бэртон) [16].

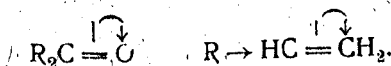
Теория полярных эффектов Ингольда — Робинсона, оказала большое влияние на развитие электронной химии органических соединений и способствовала глубокому внедрению электронных представлений в самые различные области органической химии. Истоками теории полярных эффектов Ингольда — Робинсона явилось учение о взаимном влиянии атомов в химических соединениях А. М. Бутлерова — В. В. Марковникова. Впервые А. М. Бутлеров (1864 г.) установил, что химические свойства атома в органической молекуле определяются не только природой данного атома и его положением в молекуле, но и одновременно природой, количеством и положением других ее атомов: „Химические отношения каждого элементарного пая, находящегося в сложной частице, определяются, с одной стороны, его натурой и способом химического помещения в частице, а с другой — натурой, количеством и химическим расположением остальных паяв, заключенных в той же частице“ [17]. Идеи А. М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов получили широкое развитие в трудах его выдающегося ученика и последователя В. В. Марковникова.

Законы взаимного влияния атомов были вскрыты В. В. Марковниковым во всей полноте в докторской диссертации „Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях“ (1869 г.) и далее уточнены и дополнены в ряде журнальных статей. Согласно В. В. Марковникову, в химическом соединении атомы находятся не только в химической связи, но и в постоянном взаимном влиянии друг на друга. Поэтому „характер элементов в соединениях обуславливается не только элементами, связанными с ними непосредственно, но также и теми, которые удерживаются с ними в одной химической системе только посредством какого-либо многовалентного элемента“... „Влияние же это ослабевает по мере удаления элементов друг от друга в общей цепи химического действия, и, таким образом, к качественному и количественному влиянию присоединяется еще влияние различия группировок“ [18]. Эти общие принципы позволили В. В. Марковникову установить законы влияния каждого атома и каждой группы на химические свойства остальных атомов молекулы, обнаружить зависимости направления химических реакций от состава и строения реагирующих молекул и от условий опыта. Теория взаимного влияния атомов в органических соединениях В. В. Марковникова через 30 лет была возрождена А. Михаэлем [19] с учетом электрополярных свойств атомов. В свете представлений А. Михаэля, взаимное влияние атомов проявляется не только в изменении свойств атомов, но и в передаче электрополярности в молекуле.

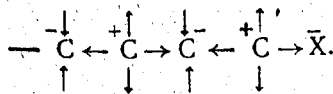
Теория Ингольда — Робинсона вскрыла электронные механизмы передачи взаимного влияния атомов в органических молекулах: индуктивный, таутомерный, мезомерный и индуктомерный эффекты. По этой теории взаимное влияние атомов передается вдоль углеродной цепи с затухающей силой по мере удаления от атома с повышенным сродством к электронам — I-эффект:



В свете электронной теории, взаимное влияние атомов стимулирует и направляет в момент реакции частичное смещение в молекуле электронов двойных и кратных связей — T-эффект:

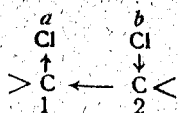


Введение в дальнейшем представления об „А-эффекте“ — альтернирующем (чередующемся) индуктивном эффекте [20] — показало, что взаимное влияние атомов вызывает в молекуле изменение поля для электронов связей и наведение зарядов чередующегося знака у ее атомов:



Новые пути в изучении внутренней структуры органического вещества, которые проложила современная электронная теория, как видим, неразрывно связаны с теорией А. М. Бутлерова — В. В. Марковникова о взаимном влиянии атомов в химических соединениях. Теория полярных эффектов Ингольда — Робинсона получила довольно широкое признание со стороны советских химиков-органиков, исследования которых сыграли существенную роль в ее экспериментальном обосновании и теоретической разработке. В дополнении к индуктивному, таутомерному и альтернирующему эффектам, Д. В. Тищенко [21] ввел понятие „вицинального эффекта“. Вичинальный эффект выражает взаимодействие полярных заместителей в органической молекуле. В случае электро-отрицательных заместителей (Cl, Br, J) вичинальный эффект сводится к понижению полярности связей (C — Hal) и торможению ионизации заместителей.

В молекулах α, α' -хлоропроизводных типа:



электронная пара „1 — α “, как вытекает из дипольного момента связи $\text{C}—\text{Cl}$, сдвинута к α -атому хлора и благодаря этому первый атом углерода приобретает положительный заряд. Первый атом углерода, имеющий положительный заряд, притягивает к себе электронную пару, связывающую его со вторым атомом углерода, в силу чего и последний становится положительно заряженным. Под влиянием положительного заряда 2 C-атома, общая пара электронов связи „2C — b Cl“ смещается к атому углерода. В результате углерода приобретают противоположные заряды. Взаимопритяжение противоположно заряженных атомов хлора и углерода в молекуле сопряжено с понижением парциальных дипольных моментов связей $\text{C}—\text{Cl}$ и затруднением возможности ионизации и понижением реакционной способности атомов хлора. При электроположительных заместителях (NH_2 , Alk. . .) вицинальный эффект,

вызывая понижение парциальных дипольных моментов связей $\text{C}—\text{X}$, наоборот способствует ионизации заместителей и повышает их реакционную способность.

Действие вицинального эффекта в молекулах, в соответствии с законом Кулона, резко ослабевает с увеличением расстояния, между полярными заместителями.

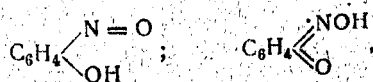
Исследования Ю. С. Залькинда [23] показали влияние положительного индуктивного эффекта (+I) метильных групп на реакцию образования гликолей диацетиленового ряда. С точки зрения теории индуктивного эффекта Д. В. Тищенко [23] рассмотрел относительную активность водородных атомов в цепях хлоропроизводных предельного ряда. Действие полярных эффектов заместителей на спектры поглощения производных бензола выявили систематические исследования Н. А. Валяшко [24]. Рассеиванием таутомерного эффекта В. А. Измайловский [25] объяснил повышенную реакционную способность α -положений нафталина и ослабленное поляризующее влияние α -заместителей на его ядро в сравнении с бензолом. Вызываемое α -заместителями рассеивание таутомерного эффекта в нафталине связано, по его мнению, с перемещением электронов двойных связей из кольца, содержащего заместитель, в соседнее кольцо. Реакции и превращения диазосоединений, изоксазолонов и оксазолонов в зависимости от природы, направления и взаимодействия полярных эффектов различных заместителей широко исследовались А. Е. Порай-Кошицем и его сотрудниками [26].

Влияния строения различных реагентов на направление таутомерного эффекта в конъюгированных системах 1,3-диеновых галоидопроизводных подробно изучены А. А. Петровым [27]. Роль таутомерного эффекта алкильных групп (эффекта Бекера — Натана) в направлении изомерных превращений жирно-ароматических α -кетоспиртов рельефно подчеркнута опытами Т. И. Темниковой [28]. В свете теории полярных эффектов М. М. Шемякин [29] изучил причины и механизм гидролитического расщепления углеродных связей. В результате проведенной серии исследований М. М. Шемякин установил влияния направления и силы индуктивной поляризации заместителей, равно как и взаимных индуктивных эффектов групп на процесс гидролитического расщепления непредельных соединений. Роль индуктивного и мезомерного эффектов двойных связей в изменениях констант диссоциации и химических свойств ненасыщенных кислот совсем недавно показана А. И. Титовым [30]. Физический смысл эффекта мезомерии был вскрыт при учете волновых свойств электрона в теории

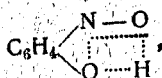
резонанса Л. Паулинга. Введение концепции электронного резонанса в органическую химию сопровождалось интенсивным развитием исследований физических свойств органических молекул: межатомных расстояний, дипольных моментов, энергии связей, результаты которых составили главную опору теории Паулинга. Согласно теории резонанса (1933 г.), органическая молекула является гибридом всех возможных для нее электронных структур. Если эти структуры энергетически эквивалентны, они представлены в молекуле равными весами и сосуществуют в ней. В случае различной энергии структур, различна и доля участия их в резонансе молекулы — и тем меньше, чем выше их энергия. Все молекулы резонирующего соединения, по теории Паулинга, одинаковы и свойства их средние (мезомерные) между свойствами составляющих их отдельных структур. Поэтому истинное строение молекулы нельзя изобразить какой-либо одной структурной формулой, а только все возможные формулы строения, взятые вместе, и могут описать состояние в ней атомов и связей^[81]. В химических реакциях молекулы резонирующих соединений, в зависимости от условий среды, ведут себя различным образом, характерным для отдельных структур.

В 1887 г. М. А. Ильинский^[82], исходя из своих представлений о дробных валентностях, пришел к выводу, что для описания строения таутомерных соединений достаточно одна структурная формула, которая объединяет и совмещает в себе отдельные структуры вещества.

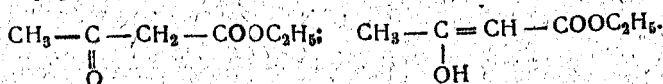
Таутомерные формы нитрозофенола:



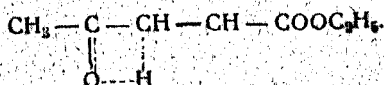
по М. А. Ильинскому, объединены в одной формуле



заключающей в себе четыре различные потенциальные группы: NO, OH, NOH и CO. В зависимости от природы реагента, либо сначала происходит разрыв связи между таутомерным водородом и кислородом нитрозогруппы, либо между таутомерным водородом и кислородом хиноидной группы. В первом случае нитрозофенол будет реагировать соответственно нитрозоформе; во втором случае реакции нитрозофенола будут протекать, соответственно его изонитрозоформе. Итак, совершенно очевидно совпадение положения гипотезы М. А. Ильинского с принципами теории электронного резонанса Л. Паулинга. Интересно отметить, что французский химик Корнилло^[83], в связи с теорией резонанса (мезомерии), через 50 лет полностью возродил гипотезу М. А. Ильинского о строении таутомерных соединений. По Корнилло (1937 г.), мезомерная структура возникает в результате деформации нормальных таутомерных структур молекулы. Ацетоуксусному эфиру отвечают две нормальные таутомерные формы — кетонная и энольная:



Реальная структура ацетоуксусного эфира, в свете взглядов Корнилло, получается при деформации двух этих структур и является мезомерной между формулами кетона и энла:



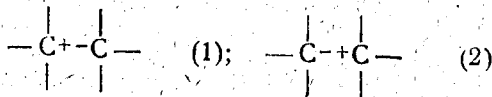
Под воздействием реактива нарушаются дробные связи в мезоструктуре ацетоуксусного эфира, эффект мезомерии исчезает, восстанавливается одна из его нормальных структур.

В настоящее время сглаживаются грани между различными электронными теориями органических соединений и происходит их слияние в общую теорию органической химии. Рухнула грань между теориями альтернирующих полярностей и теорией полярных эффектов Ингольда—Робинсона, когда было установлено два вида индуктивного эффекта: I-эффект и A-эффект. Связывающим мостом теории электронного резонанса Паулинга с теорией полярных эффектов Ингольда—Робинсона явилось понятие „мезомерии“. Однако, по мере развития концепции электронного резонанса в органической химии, оказалось, что, наряду с резонансным эффектом, необходимо учитывать индуктивный и альтернирующий эффекты. Теория электронного резонанса вновь подчеркнула значение в органической химии ионных структур молекул, ранее четко выявленных электронными теориями А. М. Беркенгейма и Прево-Кирмана. Все более усиливается и укрепляется связь теории электронного резонанса с теориями альтернирующих полярностей и, особенно, с теорией полярных эффектов Ингольда—Робинсона, и в вопросе о замещениях в ароматическом ядре они тесно переплетаются друг с другом.

В Советском Союзе теория электронного резонанса широко пропагандировалась Я. К. Сыркиным^[34], работы которого в значительной мере способствовали ее развитию.

С точки зрения Л. Паулинга и Г. Веланда^[35], альтернирующий и резонансный эффекты — два совершенно независимых эффекта. В 1940 г. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина^[36] сделали попытку связать альтернирующий эффект с резонансом. В органических молекулах резонансные структуры с чисто гомеополарными связями сочетаются со структурами с ионными связями. В каж-

дом звене алифатической цепи: $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array} - \begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array}$ — имеется резонанс с двумя равновероятными ионными состояниями:



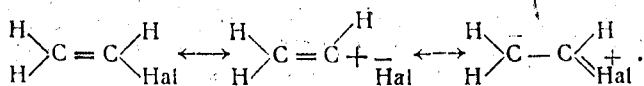
В силу равного веса этих структур, они не влияют на полярность молекулы. Если на конце цепи находится атом хлора или другой атом с повышенным сродством к электронам, условия резонанса резко меняются. При этом в связи C—Cl подавляется резонансная структура (1) и стабилизируется

структура (2): $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array} - \begin{array}{c} | \\ -C^+ \\ | \end{array} - Cl$. Таким образом, в цепи устанавливается чере-

дование зарядов и возникает альтернирующая полярность. Влияние электронного резонанса на изменение частот колебаний двойных связей: C=C и C=O в органических молекулах изучали М. В. Волькенштейн, Е. Н. Прилежаева и Я. К. Сыркин^[37,38].

В молекулах кетонов частота карбонильной связи характеристична ($\approx 1708 \text{ см}^{-1}$). Введение в молекулу кетонов различных заместителей сопровождается довольно резким изменением частоты колебаний карбонильной связи. Повышение частоты колебаний карбонильной связи, вызываемое заместителями типа Cl, OAlk..., объясняется повышенной кратностью связи в карбониле. Понижение частоты колебаний карбонила, наблюдаемое при введении в молекулу заместителей типа OH, NH₂ и C₆H₅, связывается с участием в резонансе карбонильных соединений структур с пониженной кратностью углерод-кислородной связи.

Понижение характеристичной частоты колебаний $C \equiv C$ связи в ряду галоидопроизводных этилена объясняется участием в резонансе непредельных галоидопроизводных структур с двухвалентным положительным галоидом и трехвалентным отрицательным углеродом:



Центральное место в теории резонанса занимает строение ароматических молекул. Строение бензола описывается теорией электронного резонанса пятью каноническими (независимыми) структурами — двумя структурами Кекуле и тремя структурами Дьюара. В резонансе молекулы нафталина участвуют 42 канонические структуры, а молекулы антрацена — 429 канонических структур [39]. Подробный расчет весов структур и энергии резонанса нафталина был произведен Я. К. Сыркиным и М. Е. Дяткиной [40]. Различие в реакционной способности α - и β -положений нафталина они поставили в зависимость от веса его структур с растянутыми π (двойными)-связями (т. е. связями между несоседними атомами углерода), обладающими пониженной прочностью. По расчету отношение весов этих структур для α - и β -атомов равно 2:1, что и показывает повышенную ненасыщенность и реакционную способность α -положений нафталинового ядра.

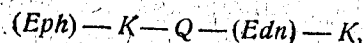
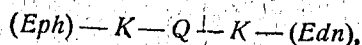
С точки зрения Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной [41], замещение в нафталиновом ядре определяется следующими факторами: 1) предпочтительно замещение идет в том кольце, которое более электроотрицательное; 2) наиболее выгодными для замещения являются α -положения, если по условиям резонанса они электроотрицательны; 3) при наличии в ядре электроотрицательного β -C-атома, замещение происходит у менее насыщенного α -углерода.

Энергия резонанса молекулы антрацена вычислена Б. М. Михайловым [42]. Как показал расчет Б. М. Михайлова, основное состояние антрацена представлено на 24% структурами ортохиноидного типа Армстронга — Гинсберга, на 15% структурами с чередующимися двойными связями типа Ауверса. Структуры с дьюаровской связью типа Гребе — Либерамана представлены в основном состоянии антрацена всего лишь на 5%. Оценка ненасыщенности различных положений ядра антрацена и реакционной способности его углеродных атомов им дана точно так же, как и для нафталина, простым подсчетом структур, в которых растянутые π -связи относятся к 9, 1 и 2 атомам. Веса данных структур для 9, 1 и 2 атомов углерода относятся, как 6:4:3. Таким образом, теория резонанса приводит к выводу о повышенной реакционной способности 9 и 10 атомов углерода антрацена. Экспериментальный анализ резонансной теории замещений в ароматических ядрах дан в последние годы В. Н. Уфимцевым [43]. Разницей между экспериментально установленными и рассчитанными величинами теплот сгорания и дипольных моментов П. С. Угрюмов [44] доказывает наличие электронного резонанса в молекуле 1-метил-2-пиперидона. Значение резонансных структур в таутомерных превращениях простых виниловых эфиров и их оксониевых комплексов отмечено исследованиями М. Ф. Шостаковского [45]. В свете теории резонанса С. И. Лурье [46] изучались механизмы реакций алкилирования олефинами ароматических и гетероциклических соединений и замещения алкильных групп на нитрогруппу. По воззрениям С. И. Лурье, способность к алкилированию ароматических и гетероциклических соединений зависит от образования в их молекулах внутриионизированных структур с отрицательно заряженными атомами углерода и с электроположительным кислородом в кольце. Внутриионизированные структуры молекулы с положительно заряженными атомами углерода в кольце, наоборот, тормозят реакцию алкилирования. Способность к замещению алкильных групп нитрогруппой связывается ею с по-

ложением активных атомов углерода (с парой свободных электронов) в дополнительных (внутриионизированных) резонансных структурах молекулы.

Область металлоорганических соединений, образующихся при присоединении к ацетилену солей ртути и сурьмы, представляет большой интерес, так как она состоит из веществ с двойственным химическим поведением. Как установили исследования А. Н. Несмеянова и его школы [47], наиболее ясно двойственное химическое поведение проявляют продукты присоединения сулемы к ацетилену, реагируя и как металлоорганические (хлорвинильные) соединения и как комплексные соединения. Введение А. Н. Несмеяновым частей молекулы, не связанных между собой ни ковалентно, ни электростатически, пролило свет на химические свойства данной группы, „квазикомплексных“ металлоорганических соединений.

С позиций теории электронного резонанса В. А. Измаильский [48] подошел к объяснению открытых им явлений видимой цветности органических соединений, содержащих электронофильный хромофор и электронодонорный ауксохром в двух отделенных конъюгированных системах:



где *Eph* — электронофильная хромофорная группа, *Edn* — электронодонорная группа (ауксохром), *K* — конъюгированная эноидная ($\dots HC=CH \dots$) система, *Q* — группа без двойной связи, прерывающая цепь конъюгации [$Q = (CH_2)_n$; $(CH_2)_nNH$; $(CH_2)_nCORH$; $CONR$; $(CH_2)_nOCO$ и т. д.].

Возникающие при перерыве конъюгированной цепи любой группой, не содержащей двойной связи, „отделенные“ неконъюгированные между собой хромофорные системы резонируют друг с другом и в ряде случаев обуславливают глубокую окраску вещества. При этом порядок цветности вещества зависит от строения резонирующих систем в суспензиях.

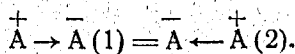
Впервые исследования В. А. Измаильского и его учеников (Е. А. Смирнов, А. М. Симонов, А. В. Белоцветов, А. Н. Козин, В. И. Ставровская, Д. К. Сурков) на многих примерах показали, что резонанс возможен не только в одной общей конъюгированной системе, но равным образом в системе из двух конъюгированных систем, отделенных внутри молекулы насыщенной группой или образующих молекулярное соединение (тип хингидрона). Состояние резонанса двух составных частей молекулы (внутримолекулярно-отделенные системы) и двух различных молекул (молекулярно-отделенные системы) названо В. А. Измаильским, „комплексной мезомерией“.

Цветность и строение цианиновых красителей в аспекте теории резонанса изучались А. И. Киприановым [49]. В 1937 г. А. И. Киприанов показал, что нарушение симметрии цианиновых красителей приводит, в соответствии с теорией резонанса, к гипсохромному смещению полосы поглощения. Батохромное действие электроположительных заместителей в тиоцианинах объясняется им возникновением резонансных структур с отрицательным зарядом на углеродных атомах полиметиновой цепи. Батохромное действие электроотрицательных заместителей связывается с возникновением резонансных структур с положительным зарядом на углеродных атомах полиметиновой цепи. В последних исследованиях А. И. Киприанов установил влияние растворителя на соотношение весов полярных и неполярных резонансных структур цианиновых красителей.

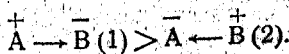
В 1932 г. в монографии „Электронная органическая химия“ В. В. Разумовским была подробно изложена созданная им и разработанная им теория электронной таутомерии. До 1932 г. в электронной химии главенствовала теория Г. Н. Льюиса с принципами электронной пары и октета, получили призна-

ние взгляды Лоури о поляризации в процессе реакции двойных связей, просачивались представления о поляризуемости ненасыщенных молекул [50].

Понятие о мезомерии было сформулировано Х. К. Ингольдом в 1933 г. [51]. В этом же году стали появляться в печати сообщения Л. Паулинга по теории электронного резонанса [52]. Выпуклое отражение в теории В. В. Разумовского получила динамика органической молекулы, ярко подчеркнутая многочисленными экспериментальными исследованиями школы А. М. Бутлерова — А. Е. Фаворского. „Это первый случай, насколько мне известно, что делается попытка наметить электронную механику в приложении к органической химии, основываясь на движениях электронов, долженствующих существовать внутри молекул“, — писал в 1936 г. по поводу теории электронной таутомерии В. В. Разумовского академик Ж. Урбэн (G. Urbain). В основе теории электронной таутомерии лежит положение о непрерывном движении электронов в молекулах [53]. В молекулах, построенных из одинаковых атомов, электроны (электронные пары) при непрерывном движении равные промежутки времени поочередно находятся в поле каждого из атомов:



Вместе с тем в гомеополярных молекулах электроны при своем движении занимают и промежуточное „ковалентное“ положение, отвечающее одинаковой принадлежности связывающей пары электронов обоим атомам: $A - A$ (3). В молекулах построенных, из различных атомов, увеличивается время пребывания электронов в поле атомов, обладающих повышенным к ним сродством:



И в гетерополярных молекулах, при преимущественном распределении зарядов у определенных атомов (1), электроны при своем движении занимают и положение, описываемое структурой (2), и промежуточное „ковалентное положение“: $A - B$ (3).

Однако длительность существования структур (2) и (3) гетерополярных молекул значительно меньше, чем соответствующих структур гомеополярных молекул. Приведенные электронные структуры молекул, отличаясь друг от друга относительной стойкостью группировок электронов или длительностью существования, связаны между собой взаимными переходами. Вот почему эти молекулярные структуры и были названы автором „электронно-таутомерными структурами“. Исходя из принципа о зависимости между временем (длительностью) пребывания электронов у различных атомов и их электронным сродством, теория В. В. Разумовского показала, что строение органической молекулы одновременно выражают гомеополярная (или ковалентная), индуктивнополярная и альтернативнополярная структуры. Соотношение в длительности существования (относительной стабильности) данных структур молекулы изменяются в процессе реакции и под влиянием поляризующих воздействий окружающей среды. При этом длительность существования гомеополярных и индуктивнополярных структур сокращается, а альтернативнополярных структур возрастает. Таким образом, простой динамический принцип, положенный в основу теории электронной таутомерии, позволил раньше теории электронного резонанса и теории мезомерии и совершенно независимо от них установить многоструктурность молекул и одновременно показать, что все эффекты полярности и поляризуемости молекул являются лишь различными формами проявления эффекта электронной таутомерии. Этот же динамический принцип установил наличие в каждой молекуле электронно-таутомерных структур с ионными и ковалентными связями и привел к выводу о чисто количественном различии ионных и ковалентных связей. Параллельно динамический принцип теории В. В. Разу-

мовского выявил наличие в неполярных органических молекулах полярных структур с противоположным распределением зарядов у одних и тех же атомов. Остается отметить, что много позже и теория электронного резонанса начала учитывать ионные структуры органических молекул, в каждой из которых одни и те же атомы несут противоположные заряды [54]. Установленная теорией электронной таутомерии различная длительность существования, относительная стабильность, отдельных структур органических молекул в зависимости от сродства к электронам алкильных групп — сущность и содержание эффекта Бекера — Натана и понятия гиперконъюгации, введенных позднее в теории мезомерии и резонанса. По теории электронной таутомерии, в органических молекулах двойные связи менее динамически локализованы и менее прочны (экзотермичны), чем связи ординарные. Соотношение же в прочности двойных и ординарных связей не постоянно и изменяется при переходе от одного органического соединения к другому, в зависимости от особенностей их электронной структуры. Динамические соотношения электронов в связях, понижающие и повышающие их кратность, выражались в теории электронной таутомерии понятием о степени энергетической насыщенности — степенью кратности связи (В. В. Разумовский, 1932). Впоследствии теория электронного резонанса стала вводить понятие о степени „двоесвязанности“ атомов в органических молекулах (Паулинг и Броквей, 1935—1937). Выведенная теорией электронной таутомерии зависимость между полярностью и насыщенностью молекул показала, что чем сильнее поляризованы атомы в органических соединениях, тем прочнее (экзотермичнее) их связи. Это обобщение теории электронной таутомерии позволило определить различную реакционную способность отдельных участков органической молекулы.

Теория электронной таутомерии объединила на единой основе обширный экспериментальный материал органической химии, установив зависимости между электронным строением органической молекулы и направлением ее реакций [55], изомерных [56] и полимерных [57] превращений. Теория электронной таутомерии, помимо объяснения и раскрытия известных фактов и явлений в органической химии, позволила предвидеть направление неисследованных реакций и превращений органических молекул, равно как и делать прогнозы о свойствах неизученных органических веществ [58].

В работах Г. В. Челинцева (1946—1947 гг.) [59] по построению элементов новой структурно-электронной теории объединяются структурные, электронные, стереохимические и координационные представления. Подвергая ревизии основные критерии резонанса в органической химии, Г. В. Челищев указывает на несоответствие понятия резонанса с явлением многообразия частиц. Реальность структуры органического вещества, по его представлениям, утверждается не принципом ненаблюдаемости структур, а участием структур в реакциях и фиксации их в молекулах [60].

Реакционные структуры молекул возникают из обычных структур в процессе реакции, а отнюдь не являются составляющими структурами молекулярного гибрида. Отмечая несостоятельность разграничения понятий таутомерии и резонанса на основе тождества и различия ядерных скелетов структур, Г. В. Челищев подчеркивает, что в случае валентной таутомерии и цикловалентной таутомерии это разграничение теряет всякий реальный смысл. Непосредственную ненаблюдаемость некоторых малоустойчивых структур молекул Г. В. Челищев объясняет явлением псевдомерии. Введение Г. В. Челищевым понятий „контактной связи“, осуществляемой без поделения электронных пар между атомами, и „орбитной связи“ с общими парами электронов показывает, что молекулы и комплексы могут быть образованы с помощью орбитных связей и, равным образом, посредством контактных связей, т. е. без орбитного обобщения электронных пар. Таким образом, многообразие частиц коренится как в различии порядка распре-

ления электронов, так и в различии порядка распределения контактов. Ароматическая связь им трактуется, как замкнутая система орбито-контактных связей с тремя свободными парами электронов в поляризованном пяти- или шестичленном плоском цикле. Структурные особенности и свойства органических молекул описываются формулами, включающими символы орбитных и контактных связей (черточки и/пунктиры), а также электрических зарядов (знаки $+$ и $-$). Органические реакции рассматриваются в свете превращений молекул, сопровождаемых прерывистыми разрывами и замыканиями орбитных и контактных связей и непрерывными изменениями полярности. Изучение валентных связей на основе представления о весах ионных и ковалентных структур в резонансе молекулы дает качественные результаты. Количественную характеристику молекулы, по Б. В. Некрасову [61], можно получить, исходя из полярности валентных связей и эффективных зарядов атомов. Предложенный им метод расчета полярностей и эффективных зарядов атомов, в случае простейших молекул, не требует знания ни их пространственной структуры, ни дипольного момента.

Достижения электронной органической химии в Советском Союзе, как видно из изложенного, определили пути ее развития и во многом предвосхищали современные течения мировой химической мысли.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. М. Беркенгейм, ЖРХО, 49, 1—181 (1917). — [2] А. М. Беркенгейм, ЖРХО, 47, 605 (1915). — [3] H. S. Fry, Z. Phys. chem., 76, 385 (1911). — [4] Falk a. Nelson, J. Am. Soc., 32, 1637 (1910); 33, 1140 (1911); 35, 1810 (1913). — [5] J. J. Thompson, Phil. Mag., 7, 237 (1904); Corpuscular theory of matter, № 1 (1907). — [6] ЖРХО, 49 (2), 5 (1917). — [7] G. N. Lewis, J. Am. Soc., 38, 762 (1916); Valence and the Structure of Atoms and Molecules, № 1 (1923). — [8] T. M. Lowry, J. chem. Soc., 123, 822, 1866 (1923); Bl. Soc. Chim., (4) 35, 833, 908, 919 (1924); Nature, 114, 376 (1925). — [9] C. Prévost et A. Kirrmann, Bl. Soc. Chim., (4) 49, 194, 1309 (1931). — [10] В. В. Разумовский, Природа, 1, 14 (1947). — [11] E. Cuy, J. Am. Soc., 42, 503 (1920). — [12] А. М. Беркенгейм и сотр., ЖОХ, 3, 385, 411, 419, 933, 947 (1933); 4, 31, 104 (1934); 6, 1025, 1039, 1043 (1936); 8, 608 (1938). — [13] А. М. Беркенгейм, Усп. хим., 6, 1480 (1937); Химия и технология синтетических лекарственных средств. ОНТИ, М. (1935). — [14] А. М. Беркенгейм и Р. С. Лившиц, ЖОХ, 6, 1025 (1936). — [15] А. М. Беркенгейм и Л. Г. Ченцова, ЖОХ, 3, 947 (1933). — [16] C. K. Ingold, Chem. Rev., 15, 225 (1934); R. Robinson, J. Soc. Dyers and Col., 65 (1934); Электронная теория в органической химии. Сборн. работ, Химтеорет, Л., 115—195 (1936); Дж. Бекер. Таутомерия, ОНТИ, М. (1937); А. Е. Ремик, Electronic Interpretations of organic chemistry, 58 (1943); В. В. Разумовский, Природа 1, 15 (1947). — [17] А. М. Бутлеров. Введение к полному изучению органической химии. Казань, 48 (1864) и СПб., 709 (1887). — [18] В. В. Марковников. Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях. Казань (1869). — [19] A. Michael, J. pr. Chem., 60, 286, 409 (1899). — [20] F. Arndt u. B. Eistert, Ber., 68, 197 (1935); 74, 423 (1941); L. Pauling a. G. Wheland, J. Am. Soc., 57, 2086 (1935). — [21] Д. В. Тищенко, ЖОХ, 9, 1380 (1939). — [22] Ю. С. Залькинд, ЖОХ, 9, 971 (1939). — [23] Д. В. Тищенко, ЖОХ, 7, 897 (1937). — [24] Н. А. Вальяшко, ЖОХ, 8, 1423 (1938). — [25] В. А. Измаильский, ДАН СССР, 29, № 2, 101 (1940). — [26] А. Е. Порай-Кошиц, Пром. орг. х., 5, 462 (1938); М. И. Розова, Пром. орг. х., 5, 476 (1938); А. Е. Порай-Кошиц и Н. Е. Хромов, ЖОХ, 10, 557 (1940). — [27] А. А. Петров, ЖОХ, 9, 2233 (1939); 10, 1888 (1940); 13, 104, 109, 156 (1943); докт. дисс. ВГУ, Воронеж, 217 (1941). — [28] Т. И. Темникова. Исследование изомерных превращений жирно-ароматических α -кетоспиртов. Докт. дисс., ЛГУ, Ленинград (1945). — [29] М. М. Шемякин, ЖОХ, 11, 1142 (1941). — [30] А. И. Титов, ЖОХ, 16, 1894 (1946). — [31] L. Pauling, J. Chem. Phys., 1, 362, 606 (1933); Усп. хим., 7, 1312 (1938); The Nature of the chemical Bond (1940); G. W. Wheland. The Theory of Resonance and its application to Organic chemistry (1944). — [32] М. А. Ильинский. Жизнь, труды и изобретения. Изд. Ак. Наук СССР, М. — Л., 37 и 63 (1938). — [33] M. A. Cornillot, Bl. Soc. Chim., (5) 4, 1045 (1937). — [34] Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина и А. А. Жуховицкий. Резонанс в органической химии. Усп. хим., 10, 160 (1941); Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат, М. (1946). — [35] L. Pauling a. G. Wheland, J. Am. Soc., 57, 2086 (1935). — [36] Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, ЖФХ, 14, 1594 (1940). — [37] М. В. Волькенштейн и Я. К. Сыркин,

- ЖФХ, 13, 948 (1939). — [38] Е. Н. Прилежаева, Я. К. Сыркини М. В. Волькенштейн, ЖФХ, 14, 1396 (1940). — [39] L. Pauling a. J. Sherman, J. Chem. Phys., 1, 679 (1933); J. Sherman, J. Chem. phys., 2, 488 (1934). — [40] Я. К. Сыркини М. Е. Дяткина, ЖОХ, 11, 626 (1941). — [41] Там же, стр. 641. — [42] В. М. Михайлов, ЖОХ, 15, 802 (1945). — [43] В. Н. Уфимцев, ЖОХ, 16, 747 (1946); Усп. хим., 12, 227 (1943). — [44] П. С. Угрюмов, ЖОХ, 13, 217, 222 (1943); 14, 81 (1944). — [45] М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 16, 1143 (1946). — [46] С. И. Лурье, ЖОХ, 13, 195 (1943); 16, 145 (1946). — [47] А. Н. Несмеянов, Изв. Ак. Наук СССР, Отд. хим. наук, 3, 239, 243, 251 (1945); Усп. хим., 14, 276 (1945). — [48] В. А. Измайловский, ДАН СССР, 26, № 9, 906, 912 (1940); ЖОХ, 7, 508, 513, 523 (1937); 8, 647, 1730 (1938); 9, 647, 1007 (1939); 11, 656 (1941); 13, 685, 693, 834, 852 (1943); 14, 221 (1944); 16, 1659, 1667 (1946); Е. А. Смирнов, ЖОХ, 10, 43, 1377 (1940). — [49] А. И. Киприанов и сотр., ЖОХ, 15, 200, 207, 684 (1945); Уч. зап. Харьк. Гос. унив., 10, 91 (1937); ДАН УССР, Отд. физ.-хим. наук, 12 (1940); ЖОХ, 17, 1468 (1947). — [50] N. V. Sidwick, The electronic theory of valency. Oxford (1927); G. Dupont, Bl. Soc. Chim., (4) 49, 453 (1931); S. Glasstone. Recent advances in Physical chemistry. Philadelphia (1931); В. В. Тронов, ЖОХ, 1, 910 (1931); Г. В. Коршун. Курс органической химии. Харьков (1932). — [51] C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1120 (1933); Chem. Rev., 15, 225 (1934). — [52] L. Pauling, J. Chem. Phys., 1, 362, 606, 679 (1933); The Nature of the Chemical Bond (1940). — [53] В. В. Разумовский. Электронная органическая химия. Л. (1932), Bl. Soc. Chim., (5) 2, 179 (1935); ДАН СССР, 2, № 2, 59 (1936); ЖОХ, 7, 2344 (1937); Bl. Soc. Chim., (5) 3, 233, 243, 249, 1281, 1293 (1938); Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1—2, 29 (1940); ЖОХ, 15, 813 (1945); Природа, 1, 21 (1947). — [54] A. L. Sklar, J. Chem. Phys., 5, 675 (1937); Я. К. Сыркини М. Е. Дяткина. ЖФХ, 14, 1595 (1940). — [55] В. В. Разумовский. Электронная органическая химия (1932); Электронная теория в органической химии, 208—295 (1936); Bl. Soc. Chim., (5) 2, 762, 770 (1935); (5) 3, 568, 578 (1936); ДАН СССР 3, № 1, 21 (1936); ЖОХ, 7, 2356, 2448, 2626 (1937); 16, 493 (1946). — [56] В. В. Разумовский, ЖОХ, 8, 255 (1938); Bl. Soc. Chim. (5) 3, 1300 (1938); ЖОХ, 9, 2019 (1939). — [57] В. В. Разумовский, Bl. Soc. Chim. (5) 3, 798—816 (1936); ЖОХ, 9, 460 (1939); доклад научно-техн. конф. ЛЭТИ (1946). — [58] В. В. Разумовский, ЖОХ, 15, 817, 818 (1945); 16, 494, 499 (1946). — [59] Г. В. Челинцев, Изв. Ак. Наук СССР, Отд. хим. наук, 5, 549 (1946); 1, 81 (1947); 2, 225 (1947). — [60] Г. В. Челинцев, Изв. Ак. Наук СССР, Отд. хим. наук, 5, 551, 555 (1946). — [61] В. В. Некрасов, ЖОХ, 16, 983 (1946).