

РЕЗОНАНС В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина и А. А. Жуховицкий

I. Явление резонанса. II. Валентные состояния атомов. III. Критерии резонанса. IV. Резонанс в углеводородах. V. Резонансные структуры производных углеводородов. VI. Ориентация в бензольном и нафталиновом кольцах. VII. Индуктивный эффект и альтернирующая поляриность. VIII. Некоторые примеры из разных областей. IX. Свободные радикалы. X. Заключительные замечания.

I. ЯВЛЕНИЕ РЕЗОНАНСА

Одним из крупнейших достижений классической химии является структурная теория, позволяющая изобразить молекулу схематически при помощи ряда черточек (валентных штрихов) между атомами. Постепенно, с накоплением опытного материала основная теория обрастала надстройками и пристройками.

Понятие двойной связи ассоциировалось у химика с представлением о ненасыщенности и большой реакционной способности. Однако в ряде случаев экспериментальный материал не подтверждал эти представления. В сущности вся химия ароматических соединений с термодинамически устойчивым бензольным кольцом, сохраняющимся в процессе превращений, не вяжется с обычным изображением бензола как кольца с тремя ординарными и тремя двойными связями. Во всяком случае существует громадное различие между двойной связью в бензоле и, например, в этилене.

Если, с другой стороны, с понятием ординарной связи ассоциируется представление о прочности и ненасыщенности, то в случае, например, гексафенилэтана это понятие нуждается в коренном пересмотре, так как энергия связи двух углеродов в этом соединении так незначительна, что уже при невысоких температурах возможна частичная диссоциация валентнонасыщенного соединения на свободные радикалы.

Старые понятия ординарной и двойной связи, насыщенности и ненасыщенности слишком статичны и не передают многообразия наблюдаемых фактов. Границы между этими понятиями все больше и больше размываются, и описание молекул в рамках классической структурной теории становится все более и более трудным. Мы увидим, что в настоящее время в ряде случаев обычные формулы нуждаются в пересмотре. Теперь уже недостаточно написать, из каких атомов состоит данная молекула и какие атомы друг с другом связаны. Необходимо, чтобы формула давала гораздо больше сведений о молекуле, о характере связей, о реакционной способности и в большей степени отображала свойства молекулы, чем это делает классическая структурная теория при помощи черточек валентности. Это, конечно, отнюдь не умаляет структурной теории, имеющей и по сей день громадное значение в органической химии.

Расширение понятия валентности было предметом ряда теорий. Сюда, например, относятся работы Тиле и других органиков. В последние два десятилетия теории органической химии развиваются под знаком электронных представлений.

При этом возможен лишь один правильный путь — это применение современной квантовой механики к явлению химической связи. Все «теории», игнорирующие квантовую механику, заранее обречены на неудачу. Как нет какой-то «собственной» термодинамики, придуманной химиками для изучения равновесия, а есть одна общая физическая термодинамика, применяемая к химии, точно так же нет и не может быть какой-то «собственной» химической электроники, а есть одна общая квантовая механика, применяемая к проблемам валентности.

В настоящей статье будут изложены идеи, лежащие в основе современной теории резонанса, приводящей к новому пониманию химической связи, как суперпозиции состояний. Этим самым теория валентности приобретает физический смысл и новое содержание. Затем на ряде примеров из обильного материала органической химии будет показана плодотворность этой теории.

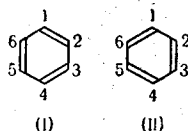
Существенным квантово-механическим эффектом, обуславливающим, как возникновение химической связи между нейтральными атомами, так и большинство физических и химических свойств молекул, является резонанс. Явление электронного резонанса принципиально не может быть понято в рамках классической физики, и объяснить его может только квантовая механика, учитывающая волновую природу электрона.

Так как электроны неразличимы, то естественно, что состояния системы, отличающиеся друг от друга только переменой мест двух или более электронов, соответствуют одной и той же энергии. В классической теории такие состояния были бы, однако, отделены друг от друга. Для перевода системы из одного состояния в другое было бы необходимо преодоление некоторого энергетического барьера. По представлениям квантовой механики электрон не локализован в одной точке, а размазан в силу своих волновых свойств по всему пространству. Поэтому он находится во всех положениях, соответствующих равной энергии. В системе одновременно сосуществуют все состояния, соответствующие различным перестановкам электронов. Явление резонанса и состоит в сосуществовании различных состояний молекулы. Как же влияет резонанс на свойства системы? Оказывается, что при сосуществовании двух состояний системы, каждое из которых описывается соответствующей функцией ψ , суммарное электронное облако состоит из трех частей облаков структур ψ_1 , ψ_2 и переходной структуры $\psi_1\psi_2$. Возникновение этой структуры при резонансе обуславливает дополнительную стабилизацию молекулы — появление дополнительной (по сравнению с каждой из структур ψ_1 или ψ_2) энергии резонанса.

Эта стабилизация за счет возникновения переходной структуры и является причиной образования химической связи между нейтральными атомами.

Так, в молекуле водорода происходит резонанс между двумя состояниями: 1) когда первый электрон находится у первого атома водорода, а второй — у второго и 2) когда первый электрон находится у второго атома водорода, а второй — у первого. Такие перестановки электронов возможны и в молекулах. Рассмотрим, например, молекулу бензола. В C_6H_6 каждый атом С образует 3-связи, лежащие в плоскости под углами в 120° (2 связи $C-S$ и связь $C-H$). 6-связей $C-C$ замыкаются в плоский правильный шестиугольник. Кроме того, у каждого атома С остается по одному свободному π -электрону (ось функции которого перпендикулярна плоскости кольца). π -электроны взаимодействуют друг с другом с образованием π -связей. Можно представить, что образуются π -связи между первым и вторым, третьим и четвертым и пятым и шестым атомами углерода (I). Однако, делокализация электрона первого атома С позволяет ему одновременно участвовать как в связи атомов 1 и 2, так и в связи атомов 1 и 6. Наряду

с этой структурой бензола одновременно сосуществует другая структура (II):



в которой π -связи образованы между вторым и третьим, четвертым и пятым и шестым и первым атомами углерода. При суперпозиции (сосуществовании) этих состояний Ψ_1 и Ψ_2 возникает переходная структура $\Psi_1\Psi_2$. Она не может быть изображена химической формулой, но роль ее весьма существенна из-за обуславливаемого ею понижения общей энергии системы.

Сосуществование этих двух структур в бензоле, как это будет показано в дальнейшем, вполне согласуется со свойствами бензола. Сейчас отметим лишь, что классическая органическая химия вынуждена была постулировать наличие осцилляции двойных связей в бензоле, так как иначе не удавалось объяснить известное из опыта число изомеров замещенных бензола. Однако эта гипотеза об осцилляции двойных связей была лишена физического содержания, так как причины осцилляции и несоответствия между опытной и вычисленной по аддитивной схеме энергиями бензола были неизвестны.

Причины эти полностью вскрываются волновой механикой, которая показывает, что благодаря волновым свойствам электрона связи в бензоле не локализованы, а одновременно сосуществуют обе структуры с разным расположением валентных штрихов. Наложение этих структур стабилизирует молекулу. Действительно, если рассчитать по аддитивной схеме энергию каждой из структур I или II, то она оказывается равной:

энергия 6 связей C—H:	6 · 93,5 = 561
энергия 3 связей C—C (ординар.):	3 · 72 = 216
энергия 3 связей C—C (двойных):	3 · 120 = 360

1137 ккал

тогда как опытная энергия равна 1177 ккал. Таким образом, резонанс отдельных структур, дающий выигрыш резонансной энергии, всегда будет осуществляться. Иначе дело и не может обстоять, так как локализация каждой π -связи в бензоле была бы насильем над молекулой. Поскольку электрон занимает одновременно все положения с равной энергией, предпочтение одного из положений π -связи другому невозможно. Ни одна из формул (I) и (II) в отдельности не описывает молекулу бензола. Для описания свойств этой молекулы необходимо всегда писать все возможные валентные схемы и учитывать также существование переходных структур.

Необходимо сейчас же подчеркнуть, что попытки изложить идею резонанса на языке классических представлений, который кажется, на первый взгляд, более простым, приводят к вулгаризации и искажению этой идеи. Часто встречающейся ошибкой в понимании резонанса (или мезомерии по Ингольду, Эйстергу и другим авторам) является смешение этого явления с явлением таутомерии. Некоторые считают, что сосуществование нескольких резонансных структур аналогично термодинамическому равновесию между таутомерными формами. Этот взгляд совершенно неверен. При таутомерных превращениях мы имеем дело с обычным химическим равновесием между двумя сортами молекул различных веществ. Эти молекулы могут переходить друг в друга в результате химических реакций с отделением атома или группы от

одной части молекулы и последующим присоединением к другой части. Таутомерные формы — это различные вещества, каждое из которых принципиально может быть изолировано. Различные резонансные структуры, напротив, сосуществуют в каждой молекуле и принципиально не могут быть изолированы. Превращение таутомеров связано с изменением конфигурации ядер, тогда как в резонансных структурах конфигурация ядер одинакова и отличие заключается только в различном расположении электронов. Наличие резонанса обусловлено тем, что электроны нелокализованы («размазаны») и могут в силу этого одновременно занимать все положения с равной энергией. Соответствующая размазанность и туннельный эффект у тяжелых атомов и групп принципиально невозможны из-за их большой массы. Понятия резонанса и таутомерии нуждаются, таким образом, в строгом разграничении. Во многих случаях возможен резонанс в каждой из таутомерных форм.

До сих пор мы пользовались понятием резонанса только в тех случаях, когда резонансные структуры соответствовали одной и той же энергии. Возникает вопрос, возможен ли резонанс структур, отвечающих разной энергии?

Сосуществование нескольких валентных структур одной молекулы с разной энергией соответствует тому, что электроны этой молекулы занимают одновременно не только все положения с равной энергией, но и частично некоторые положения с более высокой энергией (менее выгодные). Возможно ли это с точки зрения волновой механики? Общая теория показывает, что это не только возможно, но и имеет место во всех без исключения случаях. Действительно, электрон размазан по всему пространству и поэтому занимает все без исключения положения. Естественно, конечно, что вероятность его пребывания в более выгодных положениях больше, чем в менее выгодных. Обмен электронов между разными положениями (даже энергетически неравноценными) всегда выгоден, так как он приводит к понижению общей энергии системы. Поэтому резонансные структуры с большей энергией также участвуют в суммарном состоянии молекулы, хотя, очевидно, их веса значительно меньше, чем веса более выгодных структур. Так, в молекуле бензола наряду с двумя рассмотренными нами структурами Кекуле имеются три дополнительные структуры, называемые структурами Дьюара, так как они соответствуют формуле бензола по Дьюару*:



В этих структурах одна из π -связей образована между атомами, не расположенными рядом. Так как энергия связи очень быстро падает с расстоянием, то естественно, что энергия π -связи на расстоянии в $2,8 \text{ \AA}$ (между атомами 1—4) чрезвычайно мала, так что энергия каждой из структур Дьюара выше энергии структуры Кекуле примерно на энергию π -связи (около 50 ккал). На первый взгляд может показаться, что эти структуры не должны играть никакой роли в бензоле. Однако наличие переходных структур между структурами Дьюара и структурами Кекуле стабилизирует молекулу. Поэтому в суммарном состоянии молекулы бензола наряду со структурами Кекуле участвуют также и структуры Дьюара, хотя, конечно, со значительно меньшими весами. Резонанс с менее выгодными структурами всегда имеет место, так как

* Эти пять структур, так называемых канонических, исчерпывают, как показывает общая теория многоэлектронной проблемы, все возможные структуры молекулы бензола — системы из шести электронов. Все остальные мыслимые валентные схемы могут быть сведены к комбинациям этих канонических структур.

он приводит к понижению общей энергии за счет энергии резонанса (даже по сравнению с наиболее выгодными структурами).

Идея резонанса валентных структур в изложенном нами виде была выдвинута впервые Паулингом в 1933 г. для объяснения расхождений между вычисленными по аддитивной схеме и опытными энергиями молекул. Сравнив эти величины для большого числа органических соединений, Паулинг и его сотрудники рассчитали для этих соединений энергию резонанса, обуславливающую дополнительную стабилизацию молекул.

Необходимо остановиться еще на вопросе о том, почему же в целом ряде случаев обычная аддитивная схема или улучшенная* схема квантовой химии вполне удовлетворительно передают энергии ряда молекул**, как будто энергия резонанса этих молекул равна нулю. Казалось бы, что и в этих случаях можно написать различные валентные структуры (пусть и непривычные для глаза органика, но совместимые с валентными представлениями).

Однако, если подсчитать энергии этих структур, то оказывается, что они настолько превышают энергии структур, соответствующих обычным формулам, что их веса или обуславливаемая ими энергия резонанса совершенно ничтожны (значительно меньше возможных ошибок опыта). Поэтому ими естественно пренебречь. Резонанс нескольких структур, принципиально имеющий место во всех без исключения химических соединениях, проявляется, таким образом, далеко не во всех из них, а лишь в тех случаях, когда этому благоприятствуют энергетические условия, т. е. когда энергии резонансных структур более или менее близки. Как правило, существование этих энергетических условий и, следовательно, наличие резонанса в молекулах связано с наличием в них π -электронов. В отличие от σ -электронов, оси электронных облаков которых совпадают с линией связи, оси облаков π -электронов перпендикулярны линии связи. Это свойство обуславливает, грубо говоря, большую подвижность π -электронов***. π -электроны одинаково легко образуют связи (с равной энергией) в разных направлениях. Да и разрыв непрочной π -связи менее невыгоден, чем разрыв σ -связи. Поэтому, естественно, что в соединениях, содержащих π -связи, особенно сопряженные, очень часто встречается резонанс.

Одновременное участие π -электрона атома в нескольких связях возможно лишь в тех случаях, когда все ядра расположены в одной плоскости. Поэтому для всех молекул, в которых имеет место резонанс, характерна плоская конфигурация. В большинстве случаев эта конфигурация является ненапряженной — без деформаций нормальных валентных углеродов ($109^{\circ}28'$ в насыщенных соединениях, 120° в олефиновых и ароматических и 180° в ацетиленовых). В тех же соединениях, в которых для получения плоской конфигурации необходимо затратить энергию на деформацию углов, конфигурация выбирается в зависимости от того, что более выгодно энергетически — затратить энергию на деформацию углов, но выиграть энергию резонанса или же потерять резонанс, но сохранить нормальные валентные углы.

II. ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ

Существенную роль играет в целом ряде случаев резонанс с внутриионизованными структурами. Оказывается, что атомы, образующие органические соединения C, H, N, O, S и галоиды, могут иметь в молекулах положительный или отрицательный заряд (с отдачи или при присоединением электрона и соответствующим изменением числа валентностей). Внутриионизованные структуры часто весьма близки по

* С учетом различных валентных состояний углерода, отталкивания и т. д.; См. «Успехи химии», 9, 1144, 1940.

** Например, насыщенных углеводородов.

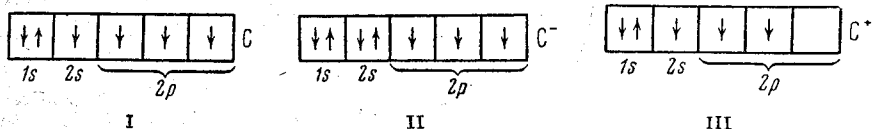
*** Английские авторы и называют π -электроны подвижными — «mobile electrons».

энергиям к неполярным структурам, поэтому они участвуют в суммарном состоянии с большими весами и определяют в значительной степени физические и химические свойства молекул.

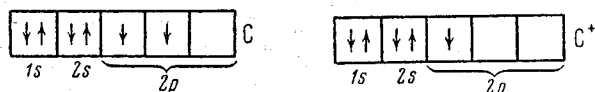
Начнем наше рассмотрение с атома углерода. В нормальном четырехвалентном состоянии (q -валентность) углерод имеет следующую электронную конфигурацию (I).

Четыре валентных электрона углерода могут, как известно, давать три различных валентных состояния (при разных гибридизациях), соответствующие состояниям атома в насыщенных, этиленовых (и ароматических) и ацетиленовых соединениях. Возможны еще два ионных состояния. Во-первых, углерод может присоединить к себе один электрон, став при этом трехвалентным отрицательно (II).

При этом выделяется около 23 ккал энергии за счет сродства углерода к электрону. С другой стороны, возможно и образование атома с положительным зарядом — с отдачей одного $2p$ -электрона (III):



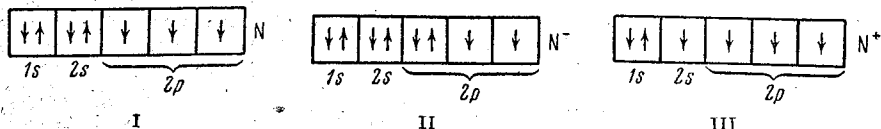
Положительный углерод также трехвалентен гомеополарно, но для образования его необходимо затратить около 260 ккал на отрыв электрона. Однако в ряде случаев эта затрата окупается, хотя бы частично, за счет сродства к электрону того атома в молекуле, который делается отрицательным, так что соответствующие структуры с положительным трехвалентным углеродом часто бывают достаточно выгодными энергетически и участвуют в суммарном состоянии молекулы, с значительными весами. Помимо этих состояний, соответствующих четырехвалентному углероду, возможен незаряженный двухвалентный углерод и одновалентный положительный углерод:



Водород в молекулах бывает незаряженным и одновалентным гомеополарно ($1s$), а также заряженным положительно (потенциал ионизации 312 ккал) или отрицательно ($1s$)² (сродство к электрону 16 ккал) с гомеополарной валентностью, равной нулю.

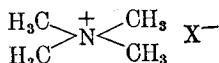
Атом азота в нормальном состоянии трехвалентен и имеет следующую электронную конфигурацию (I).

Наряду с незаряженным трехвалентным азотом в химических соединениях часто встречаются двухвалентный отрицательный и четырехвалентный положительный азот (II, III):

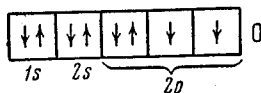


Из этих состояний наиболее часто встречается третье с четырехвалентным положительным азотом. Хотя для получения положительного азота необходимо затратить 345 ккал на отрыв электрона, в этом случае имеется значительный выигрыш энергии за счет образования лишней

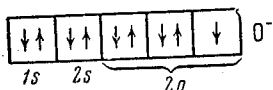
гомеополярной связи и упрочнения всех связей благодаря гибридизации $2s$ - и $2p$ -электронов. Поэтому азот легко становится четырехвалентным и положительным, и структуры с N^+ играют существенную роль. С точки зрения квантовой химии азот не может быть пятивалентным, так как для этого потребовалось бы возбудить $2s$ -электрон на $3s$ -уровень, что энергетически очень невыгодно. Однако химики считали, что в целом ряде соединений азот связан с пятью другими атомами. Оказывается, что в этих соединениях имеется четырехвалентный положительный азот. Он образует четыре гомеополярные связи за счет своих четырех валентностей, пятая связь является чисто ионной*. Такова, например, структура четвертичных аммониевых оснований и их солей:



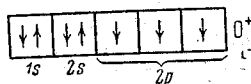
Точно так же и атом кислорода имеет несколько валентных состояний. Это, во-первых, двухвалентный незаряженный кислород с следующей электронной конфигурацией:



Кроме того, атом кислорода может быть одновалентным отрицательным и трехвалентным положительным:

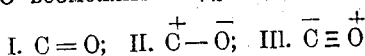


(выигрыш за счет сродства к электрону 46 ккал).



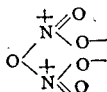
(потенциал ионизации 312 ккал).

В качестве примера молекулы, где осуществляются разные валентные состояния атомов углерода и кислорода, мы укажем на молекулу окиси углерода. В CO возможны следующие три резонансные структуры:



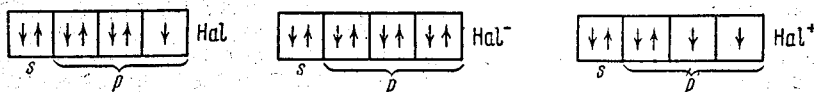
Резонанс этих трех структур вызывает понижение энергии молекулы на 110 ккал и отражается также на других свойствах. Если бы были представлены изолированные структуры I, II и III, то межатомное расстояние было бы соответственно равно 1,15, 1,25 и 1,11 Å. Опытное расстояние равно в результате суперпозиции трех структур 1,13 Å. Известно также, что молекула CO имеет дипольный момент, близкий к нулю, тогда как момент каждой из ионных структур превышает 5D. Однако в результате резонанса эти моменты компенсируются**. Точно так же разнообразны и валентные состояния атомов галоидов. Привыч-

* В молекуле N_2O_5 азот также не является пятивалентным. Дипольный момент N_2O_5 — (1,4 D) показывает, что в этой молекуле имеет место резонанс между четырьмя структурами следующего типа:



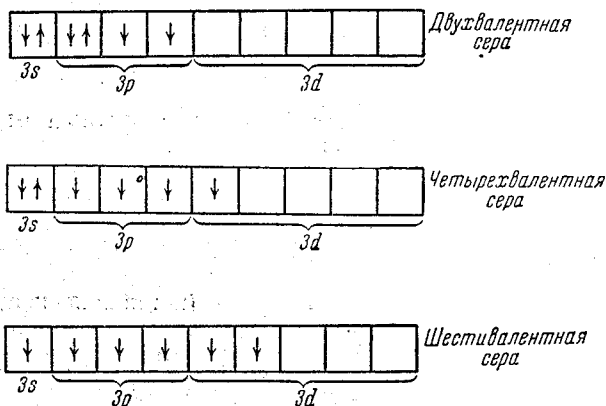
** Если бы в CO имелась смесь таутомеров, то их моменты не компенсировались; так как каждая молекула ориентировалась бы в электрическом поле независимо.

ными для химика являются одновалентный незаряженный и отрицательный (с нулевой гомеопольярной валентностью) атомы галоида. Менее вероятным представляется положительный двухвалентный галлоид:



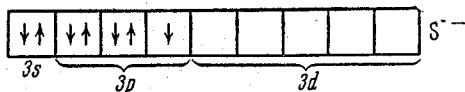
Для образования такого атома необходима значительная затрата энергии на отрыв электрона. Но выигрыш энергии лишней связи стабилизирует структуры с двухвалентным положительным галлоидом, и они играют весьма существенную роль.

Сера также имеет много различных валентных состояний. Наличие $3d$ -уровня, близкого к $3s$, позволяет $3s$ - и $3p$ -электронам переходить на $3d$ -орбиты с увеличением числа гомеопольярных валентностей. Наряду с двухвалентной незаряженной серой возможна четырех- и шестивалентная незаряженная сера:

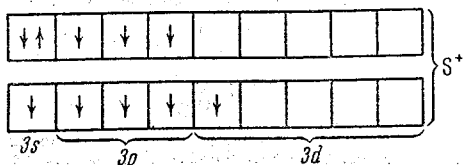


Число валентных состояний серы очень велико, так как у четырех- и шестивалентной серы возможно несколько различных гибридизаций s -, p - и d -электронов.

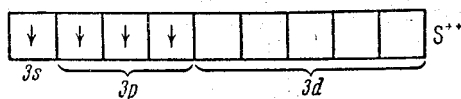
Из многочисленных ионных состояний серы мы укажем лишь на наиболее часто встречающиеся. Это состояние одновалентной отрицательной серы:



трёхвалентной и пятивалентной положительной серы:



Кроме того, сера часто бывает дважды заряженной положительно и четырехвалентной:



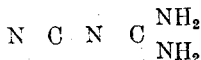
III. КРИТЕРИИ РЕЗОНАНСА

Выше мы подняли вопрос о том, каковы свойства молекул, в которых имеется резонанс, и установили, что он понижает энергию системы.

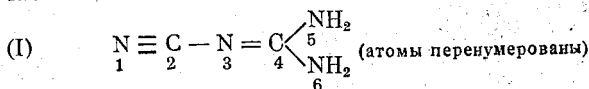
Поэтому критерием резонанса является в первую очередь неаддитивность энергии. Мы рассмотрим большое количество органических молекул и укажем их энергии резонанса, как найденные из опыта (сравнением вычисленных по аддитивной схеме и опытных энергий), так и рассчитанные теоретически (методы расчета см. «Успехи химии», 9, 1038, 1940). Напомним что в результате расчетов можно найти значение энергий резонанса, выраженное через величину обменного интеграла α . Найдя из опытной энергии резонанса α для одного соединения, удастся предсказать, в хорошем согласии с опытом энергии резонанса других молекул.

Существенно влияет резонанс также и на другие физические и химические свойства молекул. Мы рассмотрим ряд подобных свойств и установим, какие из них могут дать указания на наличие резонанса в молекулах. Естественно обратиться в первую очередь к структурным характеристикам молекул — межатомным расстояниям и валентным углам, известным в настоящее время для большого числа молекул, благодаря развитию рентгенографических, электронографических и спектроскопических методов. Не входя в подробности, укажем, что межатомные расстояния весьма чувствительны к кратности связи. Естественно, поэтому, что в тех случаях, когда та или иная связь в отдельных резонансных структурах имеет разную кратность (например, в одной структуре связь двойная, а в другой — ординарная), то межатомное расстояние будет промежуточным между расстояниями в ординарной и двойной связи. Поэтому расстояния являются индикатором на резонанс. В целом ряде случаев вообще невозможно сказать, является ли данная связь ординарной, двойной или тройной, так как имеются резонансные структуры со всеми типами связи. В этих случаях связь должна характеризоваться своим межатомным расстоянием.

Ярким примером того, что обычные валентные схемы могут быть явно неправильными, является дициандиамид. Расположение атомов в молекуле согласно данным рентгеновского анализа следующее:

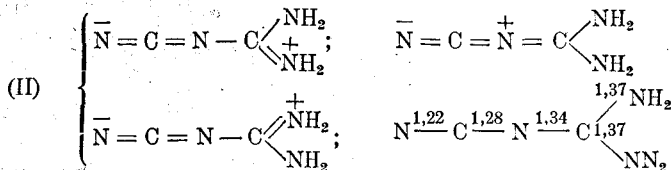


Отсюда получается согласно валентной схеме формула:



Однако опыт показывает, что расстояния C—NH₂ (4—5 и 4—6) примерно равны расстоянию C=N (4—3), (1,37—1,34 Å), так что нет основания считать связь 3—4 двойной, а 4—5 ординарной. Далее расстояние 2—3 (C—N) равно 1,28 Å, т. е. меньше чем 3—4. Это уже ясно указывает на то, что во всяком случае связь 2—3 гораздо более двойная, чем 3—4. Все это объясняется тем, что, повидимому, вес гомеополарной

структуры невелик, а главным образом представлены внутрионизованные:



Отсюда видно, что формула (I) совсем не передает истинного положения и должна быть заменена формулами (II) с указанием значений расстояний.

Влияние резонанса на валентные углы до настоящего времени обнаружено не было. Возможной причиной этого является малая точность определения углов, при которой влияние резонанса лежит в пределах ошибок опыта.

Изменение кратности связи при резонансе сказывается также на частоте колебания данной связи, которая может быть определена спектроскопически (из раман-эффекта или инфракрасных спектров). Поэтому частоты валентных колебаний являются также критерием резонанса. Однако к этому критерию нужно подходить с осторожностью. В каждом случае необходимо доказать, что данная частота является характеристической для связи и что изменение частоты не обусловлено изменением массы групп, образующих связь. Резонанс может также изменить симметрию молекулы, что отражается на ее спектре. Этот вопрос мы разберем подробнее при рассмотрении молекулы бензола. То обстоятельство, что при резонансе связи имеют промежуточный характер между ординарными и двойными, существенно влияет на химические свойства молекул.

В связи с этим мы подходим к самому существенному для химии вопросу о влиянии резонанса на реакционную способность. Ограничившись здесь лишь постановкой проблемы, мы покажем в дальнейшем на обширном экспериментальном материале органической химии, как можно использовать химические данные для суждений о наличии резонанса в молекуле и, самое главное, как можно предсказать химические свойства, зная резонансные структуры вещества.

Химическое поведение молекул часто определяется не только наличием структур с разной кратностью связей, но и наличием внутрионизованных, полярных структур, которое сказывается также на полярности молекулы — ее дипольном моменте. Молекулы, состоящие из чисто гомеополарных связей, вообще не имеют дипольного момента. Существование дипольного момента обусловлено тем, что в отдельных связях возможен резонанс с ионным состоянием, подобно тому как это имеет место в молекулах галогеноводородов, где наряду с гомеополарной структурой $H-Hal$ существует ионная структура $H^+ Hal^-$. Этот «внутренний» резонанс с ионным состоянием имеет место почти во всякой связи. Отсутствие дипольного момента у ряда молекул обусловлено взаимной компенсацией моментов связей. Если бы молекула соответствовала только одна структура, то момент был бы равен векторной сумме моментов связей. Подобная аддитивность дипольных моментов действительно имеет место для молекул, в которых нет внешнего резонанса между отдельными структурами, т. е. таких молекул, к которым приложима аддитивная схема энергии. В тех же случаях, когда имеется резонанс между несколькими структурами, в том числе внутрионизованными, аддитивности дипольных моментов нет. Поэтому дипольные моменты молекул также являются критериями резонанса.

Судить о наличии резонанса можно также и по спектрам поглощения — цветности органических соединений. Наличие поглощения в близкой ультрафиолетовой или видимой области обусловлено расщеп-

лением энергетических уровней при резонансе. Однако на этом вопросе мы не будем останавливаться более подробно, а отошлем интересующегося читателя к статье Фэрстера*.

Рассмотренными нами свойствами отнюдь не ограничиваются возможные критерии резонанса. Мы остановились лишь на наиболее существенных и переходим теперь к рассмотрению конкретного материала органической химии.

IV. РЕЗОНАНС В УГЛЕВОДОРОДАХ

Рассмотрение примеров из области органической химии естественно начать с простейших соединений — углеводородов. Насыщенные, олефиновые и ацетиленовые углеводороды могут быть удовлетворительно описаны в рамках аддитивности. Резонансом в этих соединениях в первом приближении можно пренебречь. Поэтому ординарная связь $C-S$ в этане, двойная связь $C=C$ в этилене и тройная связь $C\equiv C$ в ацетилене могут считаться примерами связей, в которых нет резонанса; расстояния, частоты колебаний и другие характеристики этих связей могут быть выбраны в качестве эталонов. Представляется вероятным, что в связях $C-N$ в углеводородах имеет место резонанс с ионным состоянием

$\overset{+}{C}H$, обуславливающий дипольный момент этой связи (около 0,4 D). Этот резонанс не сказывается на других свойствах молекул, так как мы сравниваем их с теми соединениями, в которых резонанс с ионным

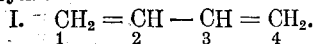
состоянием $\overset{+}{C}H$ также имеет место. Однако учет этого резонанса позволяет дать качественное объяснение химическим особенностям ацетиленовых углеводородов. Как известно, ацетилен дает типичные соли с металлами, т. е. обладает кислотными свойствами. Причина кислотности ацетилена заключается в том, что большое сродство тройной

связи к электрону делает структуру $H-C\equiv\overset{+}{C}H$ более вероятной, чем соответствующие структуры в насыщенных и олефиновых углеводородах, где замещение водорода на металл идет значительно труднее.

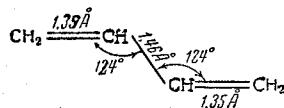
Ионная структура $\overset{+}{H}CH_2=CH-CH_2$ в пропилене, объясняемая сродством двойной связи к электрону, обуславливает дипольный момент этого соединения (0,35 D) и особенности его реакции с галоидами. Действительно, наличие отрицательного заряда у третьего атома C объясняет, почему при присоединении $HNaI$ положительный водород идет, в соответствии с правилом Марковникова, к наиболее гидрогенизованному атому C (3), а галогид — к наименее гидрогенизованному — (2) и образуется $CH_3-CHNaI-CH_3$. Мы должны заметить, что для объяснения этого факта оказывается достаточно лишь незначительного повышения роли ионной структуры, так как речь идет о кинетическом эффекте: понижение энергии активации на 2,75 ккал в результате дополнительной стабилизации ионной структуры увеличивает скорость реакции при комнатной температуре в 100 раз, так что не наблюдавшаяся прежде реакция может стать весьма заметной. Вместе с тем увеличение роли ионной структуры может быть столь мало, что оно почти не сказывается на других менее чувствительных свойствах. В дальнейшем мы будем, однако, рассматривать такие соединения, в которых резонанс проявляется более явно. Для этого достаточно перейти к ненасыщенным углеводородам с двумя сопряженными двойными связями — бутадиену и его гомологам. Если рассмотренные выше углеводороды удовлетворительно описываются классической структурной теорией, то для объяснения некоторых свойств диеновых углеводородов требуются дополнительные гипотезы. Особенности бутадиена, необъяснимые с точки зрения его обычной структурной формулы, заключаются в следующем:

* «Успехи химии», 9, 71. 1940.

1) энергия молекулы бутадиена больше энергии, рассчитанной по аддитивной схеме для формулы



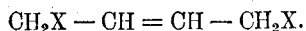
2) Электронографически установлена следующая конфигурация молекулы бутадиена:



т. е. расстояние связи 2—3 понижено по сравнению с нормальным расстоянием ординарной связи C—C (1,54 Å), тогда как расстояния связей 1—2 и 3—4 больше нормального расстояния двойной связи C=C (1,32 Å).

3) В молекуле бутадиена нет «свободного вращения» вокруг оси связи 2—3 вопреки тому факту, что вращение вокруг оси ординарной связи всегда имеет место.

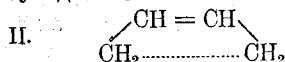
4) Обычная формула бутадиена не позволяет объяснить преимущественное присоединение к молекуле бутадиена в положения 1 и 4 с образованием



Для объяснения аномалии в химическом поведении бутадиена Тиле создал теорию парциальных валентностей. Идея этой теории заключается в том, что вторая связь не дает полного насыщения соседства атомов, так что у них остаются «остатки соседства», т. е. «парциальные валентности», которые и замыкаются между атомами 2—3.

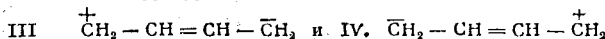


Теория Тиле была блестящей догадкой, лишенной, однако, физического содержания, так как природа парциальных валентностей оставалась совершенно неясной. Квантовая химия позволяет вложить в эту теорию физический смысл. Рассмотрим молекулу бутадиена с точки зрения наших представлений. В этой молекуле имеются две π -связи. Предположение Тиле о том, что эти связи менее прочны, чем ординарные σ -связи, оказалось вполне правильным. Малая прочность π -связей и делокализация образующих их электронов приводят к сосуществованию второй структуры бутадиена:



с π -связями между атомами 2, 3 и 1, 4. Так как энергия связи очень быстро падает с расстоянием, то последняя связь очень слаба, вследствие чего атомы 1—4 частично трехвалентны и имеют характер атомов углерода свободных радикалов. Сосуществование этих двух структур* приводит к дополнительной стабилизации молекулы бутадиена.

* Возможными ионными структурами

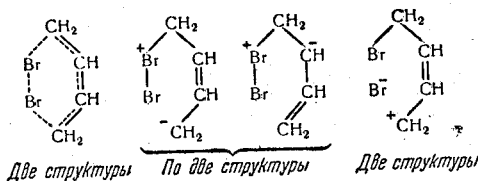


можно пренебречь, так как они весьма невыгодны энергетически. Действительно, разница в энергиях структур I и II равна примерно энергии π -связи, т. е. 50 ккал. Для образования же структур III и IV из структуры II необходимо затратить 260 ккал на превращение углерода в трехвалентный положительный атом; выигрыш за счет соседства второго углерода к электрону составляет около 25 ккал, энергия электростатического взаимодействия (притяжение положительного и отрицательного зарядов) во внутриионизованных структурах равна 118 ккал. Таким образом, энергия внутриионизованных структур меньше энергии структуры II на 117 ккал, а структуры I на 167 ккал, так что эти структуры участвуют в суммарном состоянии молекулы с очень малыми весами.

Квантово-механический расчет энергии молекулы бутадиена с учетом двух неполярных структур приводит к значению энергии резонанса бутадиена, равному $0,23 \alpha$, т. е. около $8,5 \text{ ккал}^*$. Так как термохимические данные по бутадиену известны с малой степенью точности, то рассчитать опытную энергию резонанса этой молекулы очень трудно. Ее можно лишь оценить в $5-8 \text{ ккал}$ из данных Конанта и Кистяковского по теплотам гидрирования бутадиена и бутилена (разница в теплотах гидрирования C_4H_6 и C_4H_8 примерно равна энергии резонанса бутадиена, так как при гидрировании его вторая π -связь локализуется, т. е. теряется резонанс)**.

Наличие структуры II позволяет объяснить электронограмму бутадиена, так как в этой структуре связи 1—2 и 3—4 являются ординарными, а связь 2—3 двойной, расстояния этих связей не равны расстояниям «чистых» двойной и ординарной связей (как это имело бы место, если бы существовала только структура I). Частичная «двоесвязность» связи 2—3 препятствует свободному вращению. Поэтому могут существовать два изомера бутадиена *цис*- и *транс*. Более выгодным термодинамически является *цис*-изомер. В нем вес структур II, III и IV и, следовательно, энергия резонанса несколько больше, чем в *транс*-изомере. В твердом бутадиене, напротив, более выгодна *транс*-конфигурация как более симметричная. Тот факт, что Шомекер и Паулинг, изучившие электронограмму газообразного бутадиена, обнаружили *транс*-конфигурацию, доказывает, что из-за отсутствия свободного вращения вокруг связи 2—3 бутадиен при испарении не успевает перейти в *цис*-форму. Наличие структуры II, по существу эквивалентной формуле Тиле, объясняет химические особенности молекулы. Естественно, что присоединение идет в положения 1, 4, как в более ненасыщенные, хотя оно может идти также с несколько большим значением энергии активации в положении 1, 2.

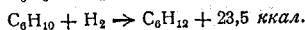
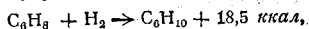
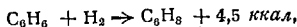
Для объяснения присоединения брома к дивинилу необходимо рассмотреть активный комплекс в этой реакции. При присоединении в положения 1, 4 в активном комплексе возможны следующие резонансные структуры:



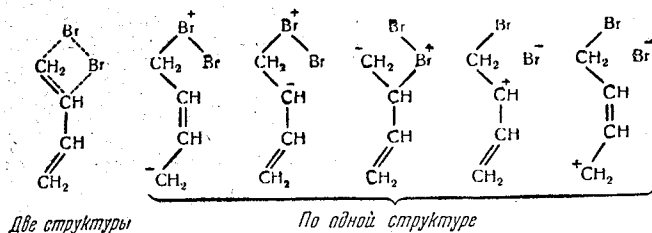
Особенно устойчивыми являются первые две структуры с шестичленным кольцом, в котором возможен резонанс того же типа, что и в бензоле. В активном комплексе, при присоединении в положения 1, 2, ион-

* Это значение получится, если принять α равным 36 ккал , как это делает Паулинг (из энергии резонанса бензола, равной $1,105 \alpha = 40 \text{ ккал}$). Другие авторы принимают на основании других термохимических данных иные значения. Поскольку мы не ставим своей целью количественный пересмотр значений энергий резонанса, мы будем пользоваться значениями Паулинга.

** Можно получить представление об энергии резонанса сопряженной связи из сопоставления тепловых эффектов реакции последовательного гидрирования бензола в циклогексан.



ных структур меньше и гомеоплярные структуры с четырехчленными кольцами менее стабильны:



Поэтому, понятно, что присоединение идет легче в положения 1, 4, чем в 1, 2. Дело может несколько измениться, если внешний фактор (например, неполярный растворитель) уменьшает вес ионных структур. Действительно, Фармер, Лоуренс и Торпе нашли следующие проценты выхода 1,4-дибромида.

Растворитель	Температура	% 1,4-изомера
CH_3COOH	4°	70
CS_2	-15°	66
CHCl_3	-15°	63
C_6H_{14}	-15°	38

Частичная трехвалентность крайних атомов углерода в бутадиене является причиной легкости его полимеризации. Теоретические расчеты Эванса показывают, что наиболее легко должна идти полимеризация бутадиена с образованием бирадикальных цепей.

Расщепление энергетических уровней при резонансе структур I и II вызывает поглощение света с частотой.

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h},$$

где E_1 и E_2 — не энергии структур I и II, а энергии уровней, образовавшихся в результате резонанса, а h — постоянная Планка. В случае бутадиена $E_1 - E_2 = 3,4 \text{ э}$ (по расчету Скляра), т. е. бутадиен должен поглощать свет с длиной волны 1900 Å. Наблюдаемый максимум поглощения — 2170 Å близок к вычисленному.

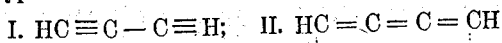
Молекула бутадиена не имеет дипольного момента, так как моменты отдельных связей C—H компенсируются; не изменяет положения и существование (с малыми весами) внутрионизованных структур III и IV, так как моменты этих структур равны и противоположны по знаку, и, следовательно, суммарный момент двух структур равен нулю.

Все сказанное нами выше относительно химических и физических особенностей молекулы бутадиена полностью применимо также ко всем другим углеводородам с сопряженными двойными связями, так как условия резонанса в них точно такие, как и в бутадиене. С ростом числа сопряженных двойных связей возможности резонанса увеличиваются.

Иначе обстоит дело, когда две двойные связи в молекуле не сопряжены, а кумулированы (как в аллене $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$) или изолированы (как в диаллиле $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$). В этих случаях π -связи строго локализованы и резонанс не имеет места (так, например, π -электрон атома 2 в диаллиле не может участвовать в связи с атомом 3, все валентности которого уже насыщены). Поэтому соединения, содержащие кумулированные или изолированные двойные связи, являются типичными аддитивными соединениями с обычными ординарными и двойными связями.

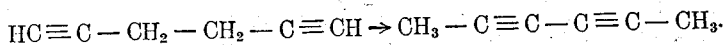
Таким образом, мы видим, что причиной сопряжения двойных связей системы $= - =$ и ее особенностей является резонанс. Точно так же резонанс

электронов, участвующих в двойных связях в системе $\equiv - \equiv$ обуславливает сопряжение этих связей. Так, в диацетилене наряду с обычной структурой I существует структура II:

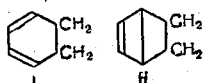


Резонанс с этой структурой понижает расстояние средней ординарной связи до $1,39 \text{ \AA}$ (в диметилдиацетилене). Значительный вес этой структуры с частично трехвалентными крайними атомами углерода является причиной чрезвычайно легкой полимеризации этого углеводорода (он полимеризуется уже при 0°).

Дополнительная стабилизация систем с сопряженными тройными связями за счет энергии резонанса является причиной перегруппировки дипропаргила (с изолированными тройными связями) в диметилдиацетилен:



Подобно ациклическим углеводородам, резонанс сопряженных двойных связей имеет место и в циклических соединениях. Резонанс в 1,3-циклогексадиене аналогичен резонансу в бутадиене:

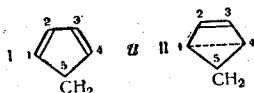


тогда как в 1,4-циклогексадиене

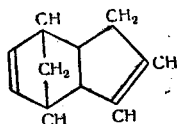


резонанса нет.

Наличие этого резонанса (со структурой типа структуры Дьюара в бензоле) объясняет, почему гидрирование C_6H_8 в C_6H_{10} идет труднее, чем C_6H_{10} (в котором резонанса уже нет) в C_6H_{12} . Точно так же возможны две структуры циклопентадиена:



Частичная трехвалентность атомов 1 и 4 приводит к легкой димеризации этого углеводорода. Доказано, что присоединение одной молекулы к другой идет именно в положения 1, 4 с образованием

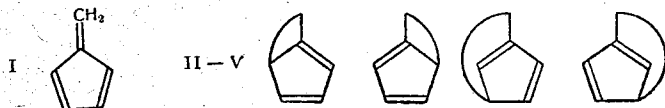


Неустойчивость циклобутадиена, в котором возможные две структуры



объясняется тем, что резонанс не может окупить затрату энергии на деформацию валентных углов от 120 до 90°.

Наличие трех сопряженных связей в фульвене (I) делает возможным сосуществование, наряду с этой структурой, также следующих (II—V)

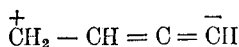


Расщепление энергетических уровней фульвена в результате резонанса приведенных выше структур обуславливает его окраску (существование максимума поглощения в видимой области). Вычисленное значение максимума поглощения — 3625 Å, опытное (для ω, ω'-диметилфульвена) — 3600 Å.

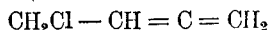
Точно так же возможно сопряжение двойной и тройной связей:



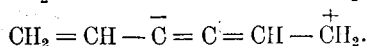
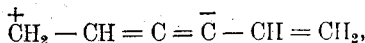
Однако, если молекула содержит одну двойную и одну тройную связь, как в винилацетилене $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$, то появляются новые интересные эффекты, обусловленные ионными структурами. Благодаря значительному средству тройной связи к электрону вес структуры



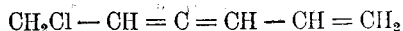
больше, чем структуры с обратным расположением зарядов. Поэтому реакция с HCl приводит к соединению



То же имеет место в дивинилацетилене ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$), где имеются следующие структуры:



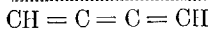
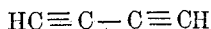
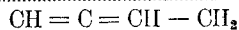
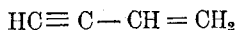
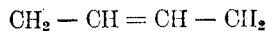
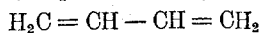
В этом случае мы получаем при присоединении HCl:



Способность к полимеризации обусловлена ненасыщенностью, т. е. частичной трехвалентностью углеродов в молекуле.

Чем меньше энергии требуется для образования ненасыщенного состояния, тем вес этого состояния больше. Сопоставим бутадиен, винилацетилен и диацетилен. Первый полностью полимеризуется при 150° в течение 10 дней в запаянной трубке, второй — быстро при комнатной температуре, третий — быстро при 0°.

Соответствующие резонансные структуры таковы:



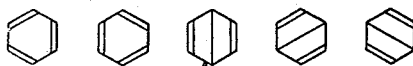
Если приблизительно оценить энергию ординарной связи в 70 ккал, двойной в 120 ккал а тройной в 160 ккал, то разности энергии составят 50 ккал для бутадиена, 40 ккал для винилацетилена и 30 ккал для диацетилена, как это видно из таблицы.

	Связи и их рас- положе- ние в пер- вой струк- туре	Энергия С—С-свя- зей в пер- вой струк- туре в ккал	Связи и их рас- положение во второй структуре	Энергия С—С во второй структуре в ккал	Разность
Бутадиен	= — =	310	— = —	260	50
Винилацетилен	≡ — =	350	= = —	310	40
Диацетилен	≡ — ≡	390	= = =	360	30

Из этой таблицы видно, что скорость полимеризации симбатна увеличению веса ненасыщенной структуры.

Мы видим, что резонансные представления позволяют понять ряд свойств алифатических углеводородов. Еще больше дает резонанс для ароматических соединений, обладающих рядом существенных особенностей, совершенно непонятных с точки зрения классической структурной теории. Это, в первую очередь, исключительная стабильность ароматических соединений и отсутствие неопределенного характера двойных связей бензольного кольца. С другой стороны, несмотря на многолетние усилия ряда исследователей, занимавшихся проблемой бензола, многие химические свойства ароматических соединений оставались непонятными. Не удавалось объяснить большую реакционную способность, число изомеров моно-замещенных бензола и т. д. Полученные за последние годы физические данные о структуре бензола, его электроно- и рентгенограммы, инфракрасные и раман-спектры и спектры поглощения также находились в противоречии со всеми без исключения предлагавшимися формулами.

Все эти особенности бензола могут быть поняты с точки зрения квантово-механических представлений о резонансе следующих пяти структур в бензоле:



Именно резонанс вызывает значительную дополнительную стабилизацию системы*.

Выше мы приводили значения вычисленной теоретически и опытной энергии резонанса бензола. К сожалению, сравнить их нельзя, так как значение α само получено из данных по бензолу.

Точно так же наряду со стабильностью с точки зрения резонанса становится понятным специфический характер связей С—С в ароматических соединениях. Действительно, в бензоле, в котором сосуществуют все пять приведенных выше структур, ни одна из связей не является ординарной или двойной, а все имеют одинаковый промежуточный характер. Подобные связи промежуточного характера, естественно, не могут вести себя в отношении, например, реакций присоединения, как обычные двойные связи, благодаря чему бензол с его тремя формальными двойными связями не имеет неопределенных свойств.

Вообще, присоединение по двойной связи к бензолу невыгодно, поскольку в этом случае теряется резонанс. Напротив, при замещении водорода на какие-либо группы резонанс не только сохраняется, но и

* В бензоле в отличие от циклобутана валентные углы между σ -связями в 120° являются ненпряженными, так что и без резонанса бензол Кекуле был бы устойчивым, хотя, конечно в значительно меньшей степени.

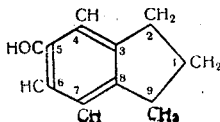
усиливается, как это будет показано ниже. Равноценность всех связей С—С в бензоле и отличие их от нормальных ординарной и двойной связей проявляется также и в межатомных расстояниях. По электронографическим данным Броквея, Бича и Паулинга, все расстояния С—С в бензоле равны 1,39 Å (электронограммы подтверждают также плоское строение бензола, являющееся условием резонанса).

Если все связи в бензоле равноценны и молекула представляет правильный шестиугольник



то она обладает центром симметрии, отсутствующим в каждой из изолированных структур. Существование или отсутствие центра симметрии сказывается на инфракрасном и раман-спектрах. При наличии центра симметрии все колебания системы будут либо симметричны либо антисимметричны относительно него и, следовательно, будут исключены первые из инфракрасного, а вторые — из раман-спектра. Совпадающих частот в этих спектрах при наличии центра симметрии не должно быть, тогда как в отсутствии его совпадение возможно. Исследования Ингольда и его сотрудников показали, что в инфракрасных и в раман-спектрах C_6H_6 и C_6D_6 совпадающих частот нет, так что молекулы, действительно, обладают центром симметрии. При замене одного или нескольких атомов водорода в бензоле на дейтерий с нарушением симметрии молекулы появляются совпадающие раман- и инфракрасные частоты.

Если в бензоле веса обеих структур Кекуле равны, то при присоединении бокового насыщенного кольца условия меняются. В 1930 г. Миллс и Никсон нашли, что в 5-гидроксицидринене



связь 5—6 функционирует, как двойная. Повидимому, одна структура Кекуле (изображенная на рисунке) представлена в большей степени, чем другая.

Объяснение этого явления сводится к тому, что в боковом пятичленном насыщенном кольце углы между валентностями углерода очень близки к тетраэдрическим. В случае бензола валентности направлены от каждого атома под углами в 120° . Присоединение побочного кольца искажает углы и приближает связь 3—8 к ординарной; таким образом, одна структура Кекуле 3—4, 5—6 и 7—8 представлена преимущественно по сравнению с второй. Это означает, что кольцо 3—4—5—6—7—8 частично лишается своих бензольных свойств и связь 5—6 преимущественно двойная, а 5—4 преимущественно ординарная. Сэттон и Паулинг показали, что вес одной структуры Кекуле увеличивается на 6%; этого достаточно для объяснения кинетики реакции.

Получив, таким образом, полные представления о строении бензола, мы могли бы перейти к вопросу о его реакционной способности. Однако, поскольку реакционная способность бензола определяется, главным образом, устойчивостью продуктов замещения и активных комплексов в соответствующих реакциях, т. е. резонансом в этих соединениях мы отложим обсуждение этого вопроса до рассмотрения замещенных бензола и правил ориентации в кольце, а сейчас обратимся к более сложным

углеводородам ароматического ряда, и в первую очередь к нафталину.

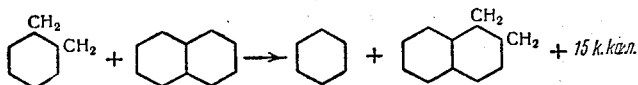
Объяснение особенностей нафталина гораздо сложнее, чем в случае бензола. Это вытекает хотя бы из того, что вместо одного кольца появляются два и вместо одного — два возможных монозамещенных изомера.

Наиболее существенные особенности нафталинового кольца сводятся к следующему:

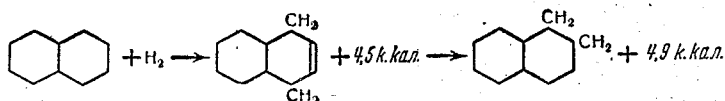
1) Нафталин менее ароматичен, более неопределен, чем бензол. Реакционная способность нафталина больше, чем в случае изолированного бензольного кольца. Он легче окисляется, восстанавливается и замещается, особенно в α -положении.

2) Образование молекулярных соединений с нафталином идет легче, чем с бензолом. Это может быть связано с большей ненасыщенностью нафталина по сравнению с бензолом.

3) Гидрирование нафталина идет легче, чем в случае бензола. В этом отношении показательна реакция дигидробензола с нафталином. Регенерируется бензол и получается дигидронафталин с выделением энергии в 15 ккал.



4) Стадии гидрирования также специфичны. Очень легко с выделением 4,5 ккал получается 1,4-дигидронафталин. Однако он не является наиболее устойчивым дигидропроизводным и переходит в результате перегруппировки в 1,2-дигидронафталин с дополнительной отдачей 4,9 ккал.

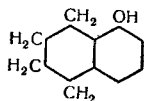


Дальнейшая гидрогенизация приводит к тетралину. Эта реакция протекает легко и быстро. Гидрогенизация второго кольца с образованием декалина идет труднее и медленнее.

5) Монозамещенные нафталина по своим свойствам могут заметно отличаться от монозамещенных бензола. При этом наблюдается специфическое влияние заместителя на то кольцо, в котором он находится.

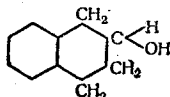
Группа OH в нафтолах гораздо легче этерифицируется и ацилируется, чем OH в фенолах. Это указывает на разницу в характере и степени полярности OH-группы в обоих случаях.

При гидрогенизации α -нафтола водород в первую очередь идет в другое кольцо, давая:



Дело происходит так, как будто OH-группа в α -положении ароматизирует то кольцо, где она находится. Менее насыщенным делается второе кольцо. Ароматический тетралол ведет себя, как фенол.

В случае β -нафтола легче получается:



иначе говоря, в β -замещенных более ненасыщенным делается кольцо, в котором находится ОН-группа.

Это относится также к нафтиламинам. Однако надо иметь в виду, что дело заключается только в энергии активации, и подбором подходящего катализатора можно прогидрировать β -нафтол в любом кольце.

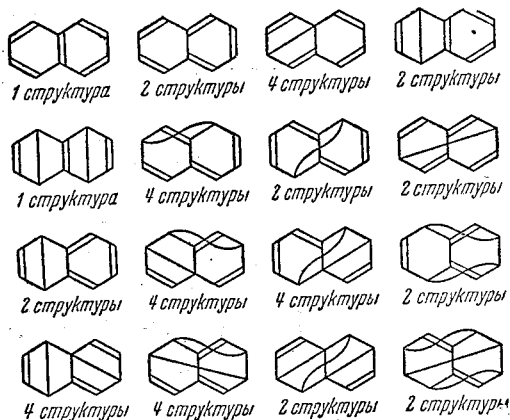
6) Реакции замещения в нафталиновом кольце, даже с получением монозамещенных, представляют весьма сложную картину. α -положение гораздо более реакционноспособно (например, при сульфировании, нитровании, аминировании). При этом надо иметь в виду, что речь идет о кинетическом эффекте, так как, например, при высоких температурах, когда быстрее достигается термодинамическое равновесие, получается не α - а β -нафталинсульфокислота. Сульфирование в α -положение идет при 80° приблизительно с энергией активации на 2300 кал меньше, чем в β .

Ориентация при получении дизамещенных подчиняется гораздо более сложным правилам, чем в случае бензольного кольца.

7) Имеется ряд указаний на неравноценность отдельных связей в нафталине. В то время как 1,2-дизамещенные получены для большого числа заместителей, некоторые из 2,3-дизамещенных до настоящего времени не известны. До сих пор не удалось синтезировать 2,3-динитронафталин, 2,3-нитронафталин и 2,3-дисульфонафталин.

Мы не думаем, что в настоящее время можно дать исчерпывающее объяснение всех перечисленных выше особенностей нафталина и его производных. Однако применение квантово-механических соображений позволяет понять ряд закономерностей.

В нафталине имеются 42 структуры. Они могут быть сгруппированы в следующие шестнадцать типов*:



Большая ненасыщенность, меньшая ароматичность нафталинового кольца по сравнению с бензольным может быть объяснена тем, что в нафталине гораздо большую роль, чем в бензоле, играют возбужденные структуры с π -связями между несоседними атомами.

В этих структурах имеются атомы, очень слабо связанные друг с другом. Так как энергия связи падает с расстоянием экспоненциально, то для двух атомов, например, 1—3 или 1—8, на расстоянии 2,4 Å энергия связи резко снижена по сравнению с нормальной π -связью. Слабость связи между парой атомов означает, что эти атомы частично

* Все структуры данного типа могут быть получены при ограждении приведенных нам от двух плоскостей симметрии нафталина.

имеют характер свободных радикалов. Это вызывает понижение энергии активации и, следовательно, увеличение скорости реакции у этих атомов.

В бензоле, наряду с двумя невозбужденными структурами Кекуле, имеются три возбужденные структуры Дьюара. В нафталине на 3 невозбужденные структуры (I и II) приходится 39 возбужденных структур.

В бензоле отношение суммы весов структур Дьюара к сумме весов структур Кекуле равно 0,283, а в нафталине отношение сумм весов возбужденных структур к сумме весов невозбужденных структур составляет 0,806, т. е. почти в три раза больше*. Сравнение весов структур позволяет объяснить характерную ненасыщенность нафталина, его большую реакционную способность, легкость образования молекулярных соединений и т. д.

Те же представления о большей легкости реакции по месту с большей ненасыщенностью позволяют объяснить и так называемую α - β -проблему в нафталине: большую реакционную способность α -положения по сравнению с β -. Для объяснения этого явления достаточно сравнить веса структур, в которых атомы образуют растянутые связи и могут рассматриваться как частично ненасыщенные. Отношение весов ненасыщенных α - и β -атомов 1,9933 : 1,0162 убедительно доказывает большую ненасыщенность α -положения по сравнению с β -и объясняет преимущественное замещение в α -положение.

Эти же соображения относительно ненасыщенности, т. е. частичной трехвалентности α -атомов углерода, позволяют понять особенности гидрирования нафталина. Присоединение четырех атомов водорода всегда идет в одном кольце. Это понятно, так как лишь в этом случае второе кольцо сохраняет свои бензольные свойства (т. е. резонанс двух структур Кекуле). Если бы четыре атома водорода присоединялись в двух кольцах, то это привело бы к полной локализации всех оставшихся двойных связей и к полной потере энергии резонанса. Поэтому тетралин термодинамически более устойчив, чем тетрагидронафталин с двумя водородами в каждом кольце. Присоединение первых двух водородов идет в двух α -положениях одного кольца как в местах менее насыщенных и требующих меньшей энергии активации. При этом получается 1,4-дигидронафталин с изолированной, не могущей принять участие в резонансе структур, двойной связью 2—3. Но если присоединение происходит по месту 1—4 более быстро, то это отнюдь не означает, что 1,4-дигидронафталин наиболее устойчив термодинамически. Переход 1,4- в 1,2-дигидронафталин термодинамически выгоден, так как при этом в гидрированном кольце получается возможность дополнительного резонанса с дьюаровской структурой, как в случае сопряженной связи в бутadiене:

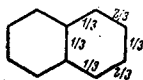


Интересно, что при переходе 1,4- в 1,2-дигидронафталин выделяется 4,9 ккал, т. е. как раз столько, сколько дает резонанс сопряженных связей в бутadiене. Легко видеть также, что в 1,2-дигидронафталине одной структурой больше.

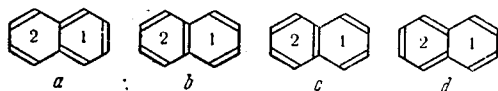
Для того чтобы показать причину неравноценности связей, достаточно рассмотреть три невозбужденные структуры нафталина. Даже если бы веса всех трех структур были равны, то и в этом случае мы не имели

* Веса структур рассчитаны по данным Паулинга и Велаяда и Шермена.

бы равноценности всех связей в нафталине, как это имеет место в бензоле. Связь 1—2 на $\frac{2}{3}$ двойная, связь 2—3 на $\frac{1}{3}$ двойная:

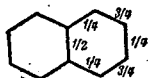


Однако три невозбужденные структуры неравноценны. В действительно-сти нафталин должен рассматриваться как два сопряженных бензольных кольца. Это приводит к четырем соответствующим невозбужденным структурам. Первое кольцо — бензольное, а во втором двойные связи локализованы. Это дает две формы (*a* и *b*), поскольку в кольце, которое является бензольным, осуществляются две невозбужденные структуры. Равным образом второе кольцо может быть бензольным при локализации двойных связей в первом кольце. Это также приводит к двум структурам (*c* и *d*):



Таким образом, имеются 4 невозбужденные структуры, но так как структуры *b* и *c* (симметричные формы) совпадают, то это значит, что три различные структуры обладают разными весами, причем симметричная преобладает. Грубо говоря, *b* и *c* представлены на 50%, а *a* и *d* — по 25%. Точный расчет приводит к несколько отличным весам, однако все же с большим преобладанием симметричной структуры. Приближенным подтверждением наличия четырех структур является то, что энергия резонанса нафталина (75 ккал) почти вдвое превышает энергию резонанса бензола; это возможно, если каждое кольцо может быть бензольным независимо от другого.

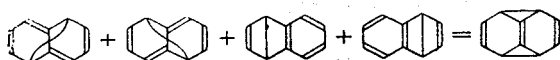
Повидимому, причины того, что веса структур не одинаковы или что вместо наличия трех структур с равной энергией имеются как будто четыре, благодаря большому весу симметричной формы, заключается в том, что обмен структур в одном кольце при локализации связей в другом более выгоден. Если учесть это обстоятельство, то неравноценность связей в нафталине усугубляется. Связь 1—2 на $\frac{3}{4}$ двойная, связь 2—3 лишь на $\frac{1}{4}$ двойная:



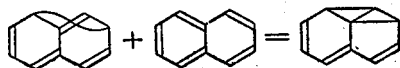
Таким образом, квантово-механическая трактовка приводит к неравноценности связей, которая уже в 1893 г. была сформулирована Марквалдом, указавшим, что симметричная формула, данная Эрленмейером в 1866 г., наглядно показывает неравноценность связей 1—2 и 2—3. Однако игнорирование всех структур, кроме симметричной, явно ошибочно. Все структуры сосуществуют (одновременно в каждой молекуле) с разными весами, давая одно результирующее электронное облако. При учете всех структур неравноценность связей оказывается еще больше.

Может показаться неудобным и слишком громоздким выписывать все структуры с соответствующими весами для показа ненасыщенности π -атомов. Применение теоремы Вейля позволяет заменить четыре

структуры одной, эквивалентной им, хотя и неканонической, но более наглядной для химиков:



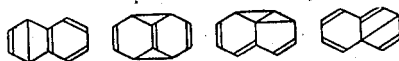
Точно так же две структуры эквивалентны одной новой:



Таким образом, получаются структуры с перемычками (1—8, 4—5), которые могут быть использованы для того, чтобы подчеркнуть специфику α -положения.

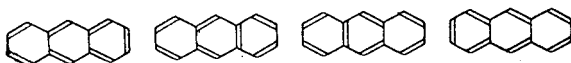
Интересно отметить, что структура  напоминает формулу Тиле.

Квантовая механика вскрывает физический смысл этой структуры. Таким образом, для наглядного показа пониженной насыщенности атома надо учесть, кроме невозбужденных, также следующие структуры:

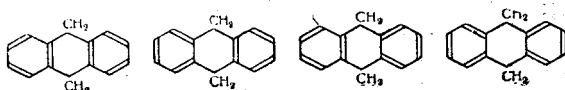


Антрацен еще менее ароматичен, чем нафталин. Реакции замещения и присоединения легко идут в положениях 9 и 10. Полное число канонических структур согласно расчету равно 429.

Обычных невозбужденных структур имеется четыре:

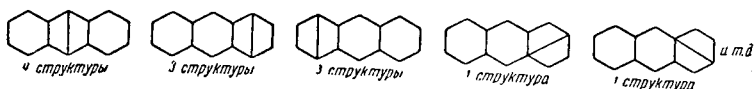


Любопытно, что присоединение к средним атомам 9 и 10 оставляет число невозбужденных структур без изменения, так как при этом с двух сторон остается по бензольному кольцу с двумя структурами Кекуле в каждом. Таким образом, гидрирование в этом месте не связано с потерей значительной части энергии резонанса и, следовательно, термодинамически очень выгодно:

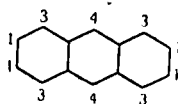


Легко понять, что в антрацене вес структур с одной дьюаровской связью еще больше, чем в нафталине, так как одна такая связь приходится на 6 двойных. Химическая интуиция уже давно приписала антрацену формулу с дьюаровской связью 9—10 (Гребе и Либерман).

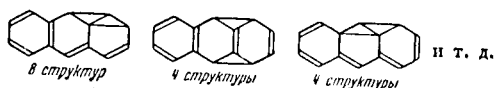
Число структур с дьюаровскими связями в разных положениях меняется от одной до четырех:



Это позволяет сделать примерную оценку ненасыщенности разных мест:

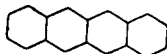


Структуры с перемычками в антраcene представлены с большим весом, чем в нафталине. Приводим примеры этих структур:

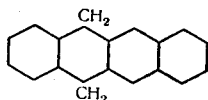


Рассмотрение всех этих возможностей и указывает на растущую ненасыщенность атомов 9, 10 и потерю ароматических свойств. Энергия резонанса антрацена равна 105 ккал.

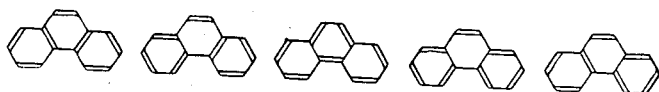
Потеря устойчивости объясняет ограниченность числа углеводородов, составленных из большого количества бензольных колец. Возьмем, например, углеводород из четырех колец:



В нем 5 невозбужденных структур. Легко заметить, что присоединение двух водородов у второго кольца дает молекулу, в которой число невозбужденных структур равно шести:



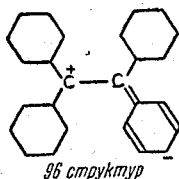
(бензол слева, нафталин справа). Таким образом, тут ароматический характер уже приводит к термодинамической неустойчивости в отношении реакции присоединения. Это еще в большей степени относится к гипотетическим углеводородам аналогичного типа, составленным из большего числа колец. С другой стороны, это показывает, почему другая конфигурация соединенных бензольных ядер может конкурировать по устойчивости с приведенными выше молекулами (фенантрен, хризен, пирен, флуорен и т. д.). Так, в фенантрене число невозбужденных структур равно пяти:



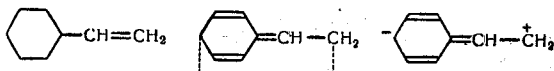
Энергия резонанса фенантрена равна 110 ккал.

Помимо сопряжения двойных связей в ароматических кольцах они могут также сопрягаться с двойными связями боковых цепей и разных колец. Так, тетрафенилэтилен вовсе не реагирует с бромом по той при-

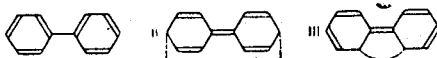
чине, что в нем очень сильно представлены структуры с обычной связью:



Аналогичное сопряжение в фенилэтилене:



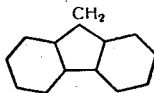
вызывает появление резонансной энергии, равной 7 ккал (15 ккал у стилибена $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$). В бифениле возможны следующие структуры:



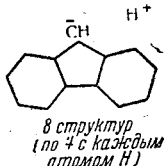
Энергия резонанса равна 87 ккал (т. е. на 7 ккал больше, чем для двух бензольных колец, из-за появления дополнительных структур II и III).

Слабым местом формулы Тиле являлось то, что данное объяснение не могло быть перенесено на аналогично построенный циклооктатетраен. В этом соединении двойные связи не имеют ароматического характера, хотя, казалось бы, осцилляция двойных связей должна была иметь место. Однако, эта осцилляция, т. е. резонанс структур типа Кекуле, в циклооктатетраене невозможен. Энергия, необходимая для деформации валентного угла до 135° , настолько велика, что она не окупается энергией резонанса, и молекула имеет, вероятно, неплоскую конфигурацию с недеформированными углами, при которой резонанс невозможен.

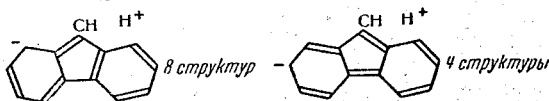
Интересный пример представляет флуорен:

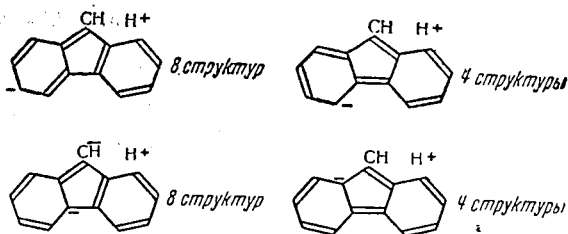


Как видно из формулы, в этом углеводороде возможны четыре структуры Кекуле (по две в каждом бензольном кольце). Если же превратить его в отрицательный ион:



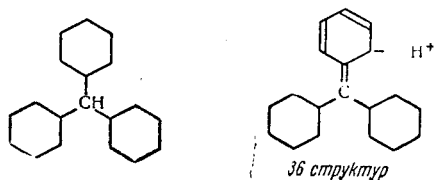
то число структур увеличивается до 44 (так как лишний электрон также может принимать участие в резонансе):





Наличие такого большого числа дополнительных резонансных структур вызывает значительную стабилизацию иона. Благодаря этому водород CH_2 -группы в флуорене в значительной степени заряжен положительно и может замещаться на металлы. Флуорен имеет дипольный момент 0,55 D в бензоле и 0,65 D в диоксане.

Аналогичная стабилизация отрицательного иона за счет резонанса имеет место в трифенилметане. В этом углеводороде имеются восемь структур Кекуле (по 2 в каждом кольце), но π -электроны отдельных колец изолированы и не могут обмениваться друг с другом. Валентности центрального атома C направлены, как и в метане, под тетраэдрическими углами. В ионе трифенилметила, напротив, наличие электрона у цент-



рального атома C делает возможным резонанс между кольцами, вследствие чего появляются дополнительные структуры приведенного выше типа, так что общее число структур достигает 44. Для того чтобы этот резонанс, обуславливающий стабилизацию иона, был возможен, необходимо, чтобы все атомы C лежали в одной плоскости. С этой точки зрения понятно, почему ион трифенилметила плоский и валентности центрального атома C направлены под углами в 120° .

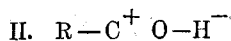
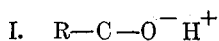
У. РЕЗОНАНСНЫЕ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Окончив рассмотрение наиболее характерных примеров из ряда углеводородов, мы можем перейти к их производным. Подробное рассмотрение всех рядов органических соединений, классифицированных по функциям, не может быть проведено в рамках одной статьи. Поэтому мы построим рассмотрение не по функциям, а по тому, находятся ли замещающие атомы и группы при ординарной или кратных связях или в бензольном кольце, и обратим особое внимание на объяснение отличия в свойствах замещенных алифатических и ароматических углеводородов с точки зрения резонанса. При этом мы рассмотрим замещенные углеводороды с следующими группами: Hal , OH , CHO и $\text{C}=\text{O}$, NO_2 , NH_2 , COOH , CN , NO , SO_2H и SH .

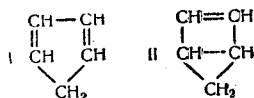
В производных насыщенных углеводородов наиболее существенным является «внутренний» резонанс в связи $\text{C}-\text{X}$ и в группе X. Так, в галоидопроизводных имеет место резонанс со структурой $\text{H}_3\text{C}^+ \text{Cl}^-$.

Наличие этой структуры обуславливает дипольный момент галондалкилов (около 2,0 D) и их большую реакционность, так как значительный вес ионной структуры способствует реакции (известно, что реакции с ионными связями идут легче, чем с ковалентными).

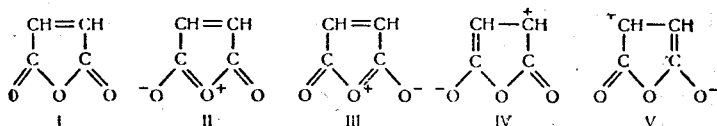
В спиртах имеются следующие структуры (структура II — в меньшей степени; структура I типа резонанса в молекуле H_2O):



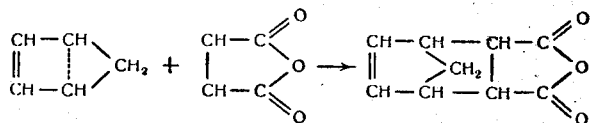
С этой точки зрения понятна способность водорода в гидроксильной замещаться на металл. Из данных по дипольным моментам (примерно 1,7 D для жирных спиртов) следует, что структура I представлена в спиртах в такой же степени, как и в воде. В альдегидах и кетонах в связи $C=O$ имеет место резонанс с ионной структурой $C^{+}-O^{-}$. Этот резонанс дает выигрыш энергии в 54 ккал. Наличие ионной структуры объясняет отличие двойной связи $C=O$ от связи $C=C$. Ионное состояние $C^{+}-O^{-}$ значительно облегчает в общем случае реакции присоединения (хотя энергия разрыва π -связей $C=C$ и $C=O$ близка, но кинетически реакция с частично ионной связью $C^{+}-O^{-}$ идет легче). Однако наличие структуры $C^{+}-O^{-}$ затрудняет некоторые реакции, как, например, присоединение галогенов, так как отрицательный атом галогена отталкивается от O^{-} . С этой точки зрения могут быть поняты также особенности диенового синтеза. Так, например, в циклопентадиене имеется «бутадиеновый» резонанс со структурой II:



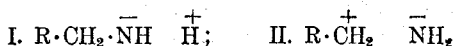
Пунктирная линия означает место ослабления связи и увеличения веса структур типа свободных радикалов. В приведенном ниже соединении имеются резонансные структуры I—V:



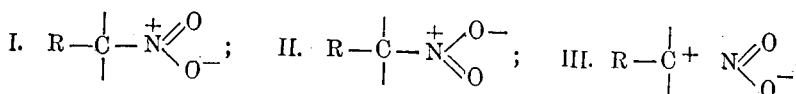
Таким образом, наименее насыщенными являются атомы трехвалентного положительного углерода. Реакция присоединения дает поэтому:



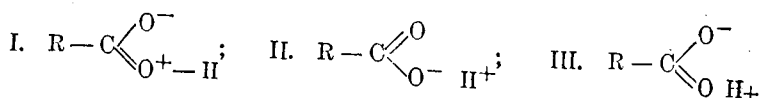
В аминах имеется резонанс того же типа, что и в молекуле аммиака I; в меньшей степени представлена структура II:



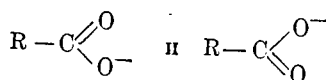
В нитросоединениях имеется резонанс двух структур I и II в нитро-группе и частично, резонанс в связи C—N (III):



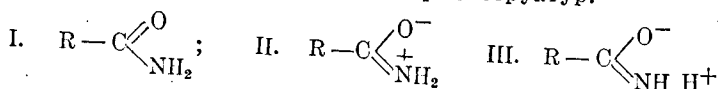
Резонанс в группе NO₂ обуславливает дипольный момент этой группы —2,67 D. Резонанс в связи C⁺ N⁻ увеличивает момент до 3,54 D. В органических кислотах имеются, наряду с обычной валентной схемой, еще и следующие структуры:



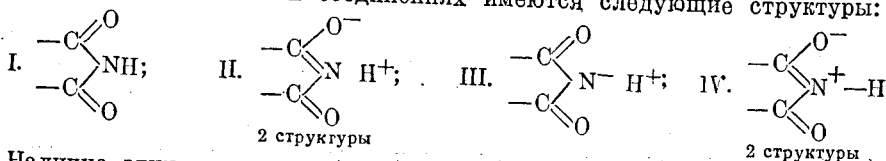
Однако в кислотах и эфирах последние две структуры не равноценны. Иначе обстоит дело в анионах кислот. В них обе структуры



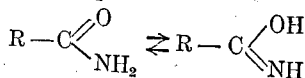
равноценны и, следовательно, энергия резонанса выше. Эта дополнительная стабилизация ионов является одной из главных причин кислотных свойств соответствующих соединений. Это сказывается и на конфигурации; в кислотах и эфирах расстояния C—O и C=O не равны (они составляют: первое 1,27 Å, а второе 1,21 Å), а в солях равны. В амидах кислот имеется резонанс трех структур:



Структура II объясняет ослабление основных свойств и присущий амидам нейтральный характер. Только сильные кислоты, подавляющие структуру II, способствуют образованию солей, легко разлагающихся водой. Структура III объясняет замещение водорода на металл в группе NH₂. Еще более существенна роль этих структур в имидах двухосновных кислот. В этих соединениях имеются следующие структуры:

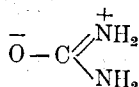


Наличие этих структур облегчает замещение H в иминогруппе на металл. Обычно в органической литературе для объяснения реакции замещения H на Me в амидо- и имидогруппах привлекается представление о keto-энольной таутомерии



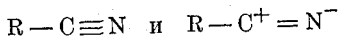
Очевидно, что нужды в этом объяснении нет, так как реакционноспособная структура (III) имеется как в энольной, так и в keto-форме.

Условие наибольшего резонанса выполняется в мочеvine



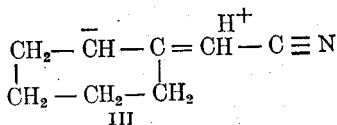
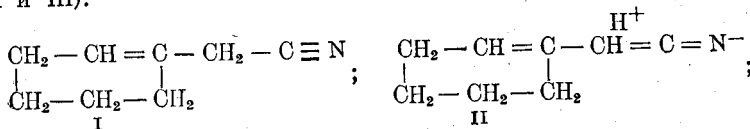
Тут азот уже в значительной степени потерял свою трехвалентность; отсюда нейтральный характер, высокая полярность, большой дипольный момент $\sim 6,6 D$ и растворимость в воде.

В нитрильной группе представлены два состояния



Наложение полярной структуры обуславливает большой дипольный момент около $3,9 D$. Направление момента точно известно, так как в *пара*- $CH_3C_6H_4CN$ момент равен $4,4 D$, а в *пара*- $NO_2C_6H_4CN$ — $0,66 D$. Это показывает, что азот является отрицательным концом диполя.

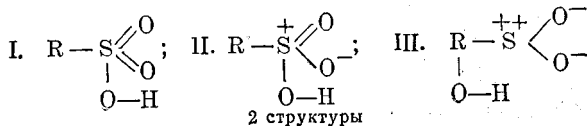
В циклогексенил-ацетонитриле в группе CN резонанс возможен лишь внутри связи $-C^+ = N^-$. Выигрыш энергии может быть получен, если увеличится вес ионного состояния в связи $C-H$. В результате этого в молекуле возникают, кроме обычной (I), еще и следующие структуры (II и III):



Усиление ионного характера водорода было недавно подтверждено экспериментально. При растворении циклогексенил-ацетонитрила в тяжелом спирте C_2H_5OD происходит замещение водорода на дейтерий, что свидетельствует об усилении гетерополярности водорода CH_2 -группы.

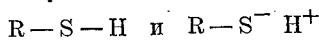
В случае изонитрилов $R-N=C$ главным образом представлена полярная структура $R-N^+ \equiv C^-$. Можно доказать, что в этом случае азот является положительным концом диполя, а углерод отрицательным. Момент связи $N^+ \equiv C^-$ приблизительно равен $3,49 D$.

В насыщенных сульфокислотах представлены следующие структуры:



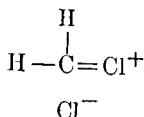
Наибольший вес, повидимому, имеет структура III.

Резонансные структуры меркаптанов таковы:

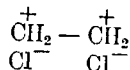


Если замещающие группы находятся рядом с двойными связями, фенильными кольцами или другими группами (как, например, в полизамещенных), то условия резонанса существенно меняются. Во всех рассмотренных выше случаях, когда замещающие группы находились в насыщенных цепях, участвовать в резонансе могли только электроны, образующие связь $C-X$. π -электроны, имеющиеся во всех без исключения замещающих группах, не могли участвовать в резонансе, так как у насыщенных цепей π -электронов нет. Если же в молекуле имеются дополнительные π -электроны, то возникает «внешний резонанс». Уже для полигалонидных замещенных метана наблюдаются ано-

малии, обусловленные дополнительным резонансом следующего типа между π -электронами двух атомов хлора:



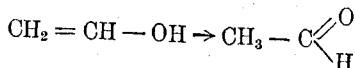
Результатом резонанса являются уменьшение дипольного момента связи $\text{C}-\text{Cl}$ (момент CH_2Cl_2 равен 1,57 D, а CHCl_3 — 1,15 D) и уменьшение межатомного расстояния связи $\text{C}-\text{Cl}$, являющейся в этих структурах двойной. Уменьшение расстояния было обнаружено Броквеем. Наиболее заметно это в молекулах CH_2F_2 , CH_2FCl , CHF_2Cl , где расстояния $\text{C}-\text{F}$ составляют соответственно 1,36, 1,40 и 1,36 Å вместо нормального расстояния $\text{C}-\text{F}$, равного 1,42 Å. Несколько иначе влияют друг на друга атомы галонда, находящиеся при разных атомах углерода, как в $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$. В этом случае резонанс π -электронов двух атомов галонда невозможен. Однако в этой молекуле имеет место резонанс с ионными состояниями в отдельных связях $\text{C}-\text{Cl}$. Обе связи $\text{C}-\text{Cl}$ не могут быть одновременно ионными, так как структура



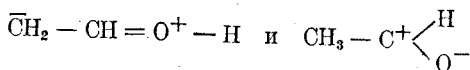
невыгодна энергетически из-за сильного отталкивания двух находящихся по соседству положительных атомов углерода. Поэтому вес ионного состояния в связи $\text{C}-\text{Cl}$ в дихлорэтане меньше, чем в нормальной связи $\text{C}-\text{Cl}$. Это влияние двух атомов галонда, находящихся при соседних атомах углерода, называется в органической литературе «вицинальным эффектом». Уменьшение ионного характера связи $\text{C}-\text{Cl}$ из-за вицинального действия уменьшает реакционную способность атома галонда, в частности затрудняет реакцию омыления.

Рассмотрение полизамещенных мы ограничиваем галондопроизводными. Соединения с несколькими функциями у одного атома углерода вообще неустойчивы. Это может быть объяснено как стерическими препятствиями, вызывающими значительную дестабилизацию молекулы из-за деформаций нормальных валентных углов, так и тем, что наличие нескольких заместителей X у одного атома C может ослабить из-за вицинального действия резонанс в связях $\text{C}-\text{X}$.

Большой интерес представляют те соединения, в которых заместитель находится при двойной связи. Мы и в этом случае ограничимся рассмотрением только галондопроизводных, так как соединения с другими функциями при двойной связи, как правило, нестабильны. Для соответствующих соединений существует другая более устойчивая таутомерная форма, в которую они и переходят по образованию. Так, известно, что виниловый спирт немедленно по образовании переходит в ацетальдегид:



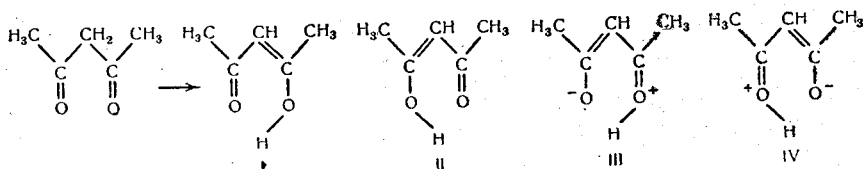
Для объяснения этой перегруппировки достаточно сравнить энергию резонансных структур, возможные у спирта и альдегида:



Как видно из формул, в резонансной структуре спирта имеется одна лишняя связь (π -связь $\text{C}-\text{O}$), но зато энергия электростатического

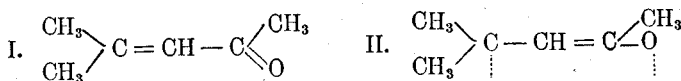
притяжения разноименных зарядов равна в случае альдегида 235 ккал (расстояние 1,4 Å), а в случае спирта около 130 ккал (расстояние 2,4 Å). Таким образом, резонансная структура спирта менее выгодна, чем соответствующая структура альдегида (примерно на 50 ккал). Поэтому энергия резонанса в спирте меньше, чем в альдегиде, и альдегидная конфигурация термодинамически более устойчива.

Аналогично этому энольная перегруппировка ацетилацетона понятна с точки зрения стабилизации энольной формы дополнительными структурами:

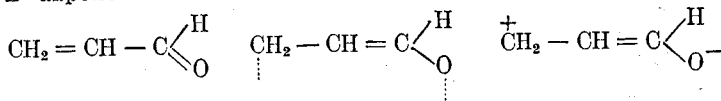


В терминах старых представлений Кекуле можно было бы сказать, что образуется шестичленное кольцо с осциллирующими валентностями. В действительности имеется резонанс четырех структур: двух гомеоплярных и двух внутриионизованных. В этом причина образования внутрикомплексных солей с металлами, но вопрос об этих соединениях выходит за рамки настоящей статьи.

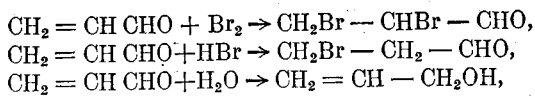
Существуют непредельные карбоильные соединения, где карбонил находится рядом с двойной связью. В них имеет место сопряжение двойных связей $C=C$ и $C=O$ (типа резонанса сопряженных связей в бутadiене). В окиси мезитила наряду со структурой I имеется структура II:



обуславливающая очень большую реакционноспособность этого соединения. В акролеине имеются следующие структуры:



Учет последней структуры объясняет наблюдаемые закономерности присоединения:

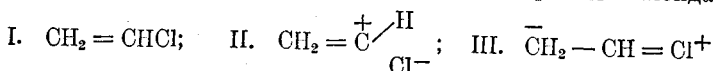


так как понятно, что отрицательный галоид стремится присоединиться к наиболее положительному месту в молекуле, а положительный водород — к наиболее отрицательному (по существу это та же закономерность, которая проявляется в правиле Марковникова).

В галоидных производных непредельных углеводородов, с атомом галоида у двойной связи, перегруппировка, аналогичная кетознольной, невозможна.

Аномалии в строении хлорэтиленов были обнаружены Броквеем при исследовании межатомных расстояний. Все расстояния C—Cl в моно- и полихлорэтиленах оказались уменьшенными по сравнению с нормальным расстоянием связи C—Cl 1,76 Å. Уменьшение расстояния достигает 0,09 Å (в $\text{CHCl}=\text{CHCl}$) и зависит от числа введенных атомов галлоида. Это уменьшение объясняется тем, что в хлорэтиленах наряду со

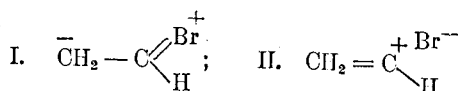
структурами I и II имеются структуры III, возникшие благодаря обмену π -электрона двойной связи $C=C$ с π -электроном галоида:



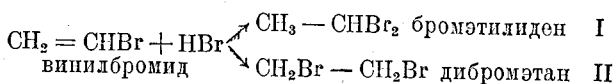
В структуре III связь $C-Cl$ двойная, что и объясняет уменьшение расстояния. Наличие этой дополнительной структуры отражается и на других свойствах молекул. Поскольку дипольный момент структуры III противоположен по знаку моменту структуры II, суммарный момент молекулы оказывается пониженным и составляет для монохлорэтилена 1,44 D, монобромэтилена 1,48 D, а для моноиодэтилена 1,26 D. Максимальное понижение наблюдается для винилиодида. Это понятно, так как у иода тенденция становится положительным больше, чем у хлора и брома.

Связь $C-S$ в структуре III является ординарной. Поэтому наложение этой структуры на две первые вызывает изменение свойств этой связи. В работе Прилежаевой, Сыркина и Волькенштейна было установлено, что частота колебания этой связи в хлорэтиленах понижена по сравнению с частотой нормальной $C=S$ -связи. Поскольку в этой работе был проведен тщательный анализ характеристичности этой частоты и было показано, что изменение массы обуславливает лишь одну треть понижения частоты, эти данные являются лишним доказательством правильности представления о сосуществовании трех структур.

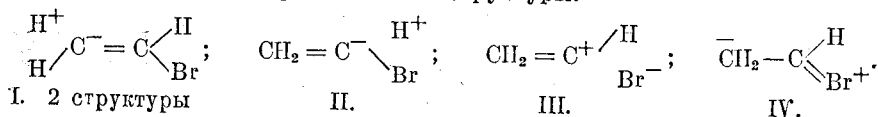
Характерной особенностью галогидных производных непредельных углеводородов является трудная подвижность галоида. $CH_2=CHBr$ не обменивает Br на гидроксил, не реагирует с CH_3COOAg , при нагревании до 150° с NH_3 не дает амина. Главной причиной является, повидимому, наложение структуры I и понижение веса состояния II с реакционно-способным ионом брома:



Очень интересным является обоснование правила Марковникова для присоединения HBr к винилбромиду. В этом случае могут образоваться два продукта:



Эта реакция чувствительна к перекисям. Нормальный продукт II получается в присутствии антиоксиданта. Для объяснения этого явления достаточно написать резонансные структуры:



I. 2 структуры

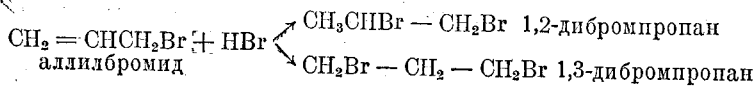
II.

III.

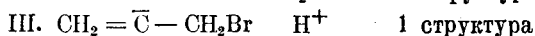
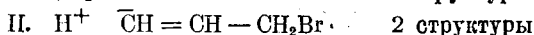
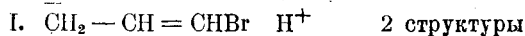
IV.

Как видно из формул, в трех структурах атом C из CH_2 отрицателен. В одной структуре атом C из $CHBr$ положителен и в одной отрицателен. Водород идет к более отрицательному углероду, в группу CH_2 , в соответствии с правилом Марковникова.

Точно так же можно объяснить и присоединение к аллилбромиду, когда галогид находится не при двойной связи:

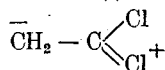


На эту реакцию сильно влияют внешние факторы. Опыты Хараши показали, что имеется перекисный эффект. В присутствии воздуха найдены перекисные загрязнения и легко получается 1,3-дибромпропан. В отсутствии воздуха на 80% образуется 1,2-дибромпропан. В присутствии антиоксидантов (дифениламин, гидрохинон, тиофенол, тιοкрезол) получается 1,2-дибромпропан. обстоятельное исследование этой реакции показало, что правило Марковникова с честью выдерживает испытание. Объяснение может быть легко дано при рассмотрении структур:



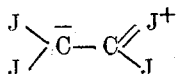
Итого наиболее отрицательным является C_1 : $(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br})$, т. е. должен образоваться $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$.

Если в молекуле имеется несколько атомов галоида, то они взаимно мешают резонансу. Действительно, если углерод уже стал частично отрицательным за счет резонанса с одним атомом галоида

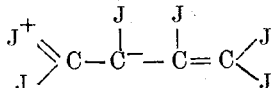


то резонанс со вторым атомом галоида затруднен. Поэтому изменение расстояния $\text{C} - \text{Cl}$, дипольного момента и других свойств в полихлорэтиленах меньше, чем в моно-.

Переход $2\text{CJ}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{J}_4 + \text{J}_2$ облегчен тем, что в тетраиодэтилене имеются дополнительные структуры с двухвалентным положительным иодом за счет двойной связи:

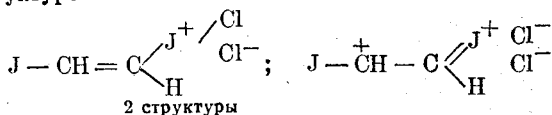


Дихлор-, дибром- и диодацетилены присоединяют только по четыре атома галоида, давая, например, $\text{J}_2\text{C} = \text{CJ} - \text{CJ} = \text{CJ}_2$. Задержка в дальнейшем присоединения галоида происходит благодаря наличию с заметным весом структур, переводящих двойную связь в ординарную:



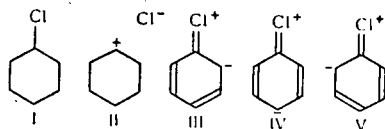
В ряду галоидов склонность к переходу в двухвалентное положительное состояние ослабевает в последовательности $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$.

Иодидхлориды диодацетилена $\text{CHJ} = \text{CHJ}$ более стойки, чем соответствующие соединения насыщенных галоидалкилов, благодаря дополнительной резонансной структуре:



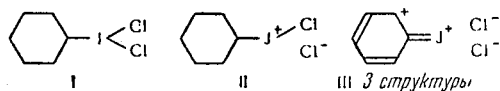
Точно так же возможно сопряжение π -электронов атомов галоида с π -электронами тройной связи в хлорацетилене с образованием $\text{H} - \text{C} = \text{C} = \text{Cl}^+$. И в этих соединениях резонанс такого типа уменьшает расстояние связи $\text{C} - \text{Cl}$ (примерно на 0,10 Å) и дипольный момент молекулы (до 0,44 D для хлорацетилена и до нуля для бромацетилена) и вызывает аномалии в химическом поведении.

Принципиально такой же характер имеет резонанс в замещенных бензола. В этих случаях за счет обмена π -электронов замещающей группы с π -электронами бензольного кольца возникают дополнительные структуры. Так, в хлорбензоле наряду со структурами I и II возникают следующие три структуры III—V:



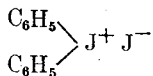
Наличие трех последних структур (и большого числа переходных структур между ними и нормальными) вызывает значительную стабилизацию молекулы. Как и в хлорэтиленах, наличие этих структур уменьшает расстояние связи C—Cl и дипольные моменты молекулы вызывает особенности в химических свойствах, а именно чрезвычайно малую подвижность галоида в кольце по сравнению с галоидалкилами.

Двухвалентные положительные галоиды особенно сильно представлены в фенилиодид-хлоридах. Известно, что соединение I образуется очень легко уже при пропускании хлора в раствор C_6H_5I в хлороформе. Структура этих соединений в основном может быть описана формулой II. Из величин дипольных моментов ($\mu = 2,62 D$) следует, что хлор не присоединяется ван-дер-ваальсовыми силами. В случае фенилиодид-хлорида существуют также еще три структуры типа III:



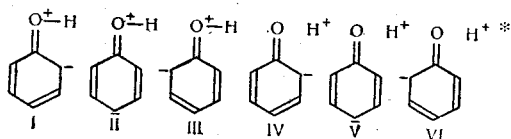
Такие структуры невозможны в алифатических иодидхлоридах. Действительно, последние крайне неустойчивы и разлагаются уже при низких температурах.

Аналогично построен иодистый дифенилиодоний



иодозосоединения $C_6H_5 - J^+ - O^-$ и т. д.

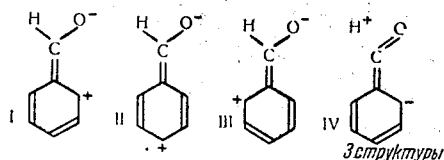
Появление структур того же характера имеет место и в других производных бензола. Так, в фенолах имеются структуры I—III, невозможные в жирных спиртах, и в меньшей степени структуры IV—VI:



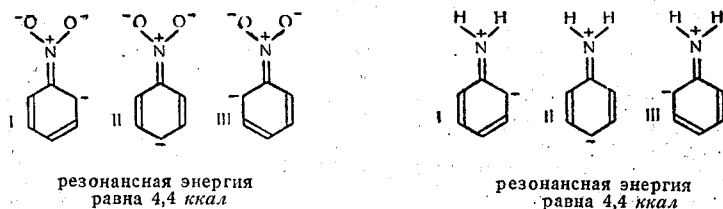
Наличие дополнительных структур с положительным водородом, естественно, обуславливает большую подвижность этого атома и, следовательно, кислотные свойства фенола. И в случае фенолов дополнительные резонансные структуры понижают дипольный момент молекулы. У фенолов дополнительная энергия резонанса равна 7 ккал.

* В отличие от винилового спирта перегруппировка фенолов в соответствующую кетоформу невыгодна, так как в кето-форме теряется резонанс в кольце.

Резонанс в молекулах ароматических альдегидов вызывает появление структур I—III с резонансной энергией 3,5 ккал; в меньшей степени в альдегидах представлены структуры типа IV:



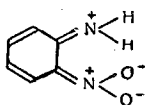
В молекуле нитробензола и анилина имеются следующие дополнительные структуры:



Наличие последних трех структур вызывает ослабление основных свойств при переходе от жирных к ароматическим аминам.

Основные свойства алифатических аминов выражены гораздо сильнее, чем ароматических. Это объясняется тем, что в ароматических аминах азот уже перешел частично в четырехвалентное положительное состояние.

В случае *орто*-нитранилина, где благодаря состоянию



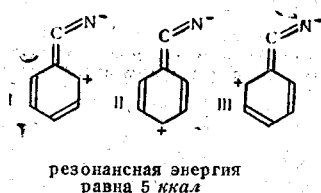
азот в еще большей степени четырехвалентен, основность резко понижена. Приводим соответствующие константы диссоциации: метиламин — $4,87 \cdot 10^{-7}$; анилин — $5,8 \cdot 10^{-10}$; *о*-нитранилин — $5,6 \cdot 10^{-15}$. В случае полифениламинов склонность к образованию солей еще больше понижена, так как структуры с положительным азотом стабилизируются резонансом с несколькими кольцами.

Аналогичные дополнительные структуры имеются и у других монозамещенных бензола;

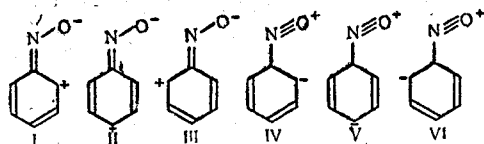
у бензойной кислоты:



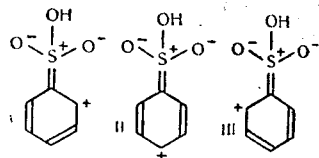
у бензонитрила:



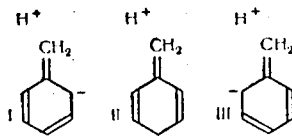
у нитрозобензола:



у бензосульфокислоты:



В толуоле имеются следующие структуры, обусловленные сродством фенила к электрону:



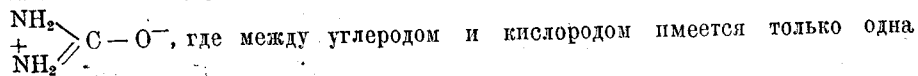
Наличие такого большого числа дополнительных структур объясняет легкость реакций бензола; так как этот резонанс стабилизирует продукты замещения. Наряду с этим дополнительные резонансные структуры объясняют, как мы видели, ряд отличий в химических свойствах замещенных бензола по сравнению с соответствующими замещенными жирных углеводородов.

Поскольку все дополнительные структуры в замещенных бензола являются внутриионизованными, они существенно сказываются на полярности молекул. В некоторых замещенных дополнительных структуры имеют дипольный момент, противоположный по направлению моменту связи $C-X$. В этих случаях момент ароматического соединения меньше, чем алифатического. К таким группам принадлежат Hal , OH , NH_2 , SH . В других случаях моменты резонансных структур совпадают по направлению с моментами $C-X$. В этих случаях момент ArX больше, чем у $AlkX$, как это имеет место при $X=CHO$, NO_2 , CN , $COCH_3$.

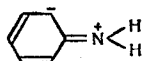
В следующей таблице произведено сравнение дипольных моментов монозамещенных алкилов и арилов*:

	F	Cl	Br	I	OH	CHO	NO_2	CN	SH	$COCH_3$
$AlkX$:	1,92	2,04	2,08	1,88	1,66	2,70	4,03	4,07	1,48	2,80
ArX :	1,57	1,73	1,71	1,30	1,40	2,96	4,23	4,37	1,33	3,00
Δ :	-0,35	-0,31	-0,37	-0,58	-0,26	+0,26	+0,20	+0,30	-0,15	+0,20

Критерием резонанса какой-нибудь одной группы, например карбонильной, с некоторой другой является частичное изменение кратности связи. Действительно, в случае гомеоплярной структуры мы в мочевины имели бы чисто двойную связь между C и O : $(NH_2)_2=C=O$. Наложение внутриионизованного состояния приводит к новой структуре

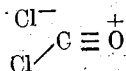


* Увеличение момента при переходе от CH_3NH_2 (1,33 D) к $C_6H_5NH_2$ (1,55 D) обусловлено изменением направления момента. Из-за значительного веса структур типа:



момент $N-C_6H_5$ направлен от N к фенилу, тогда как в $N-CH_3$ от метила к N .

гомеополярная связь. В молекуле COCl_2 благодаря резонансу с большим весом представлена структура, в которой карбонильная связь — тройная:



Изменение кратности связи, вернее, частичное уменьшение или увеличение «двоесвязности», может быть экспериментально обнаружено разными методами и, между прочим, при помощи раман-спектров. Частота колебания $\text{C}=\text{O}$ -связи является характеристической, и в качестве стандартного значения может быть принята величина 1735 см^{-1} , характерная для карбонила в ацетоне. Если кратность растет, то увеличивается частота колебания, и наоборот, когда связь частично становится ординарной, частота падает. В мочеvine эта частота равна 1655 см^{-1} , т. е. гораздо меньше, чем в ацетоне, благодаря наложению частичной структуры с ординарной связью. В фосгене, наоборот, частота сильно повышена до 1810 см^{-1} благодаря участию тройной связи между углеродом и кислородом. Приводим таблицу значений частот, из которой можно получить представление о кратности связи.

Частота карбонильной связи в $\frac{R}{R_1} > \text{C}=\text{O}$

	ОН	NH_2	C_6H_5	C_2H_5	H	OC_2H_5	Cl
ОН	—	—	1 647	1 651	1 657	—	—
NH_2	—	1 655	1 652	1 664	1 671	1 692	1 731
C_6H_5	1 647	1 652	1 653	1 682	1 696	1 715	1 768
C_2H_5	1 651	1 664	1 682	1 710	1 722	1 733	1 792
H	1 657	1 671	1 696	1 722	—	1 715	—
OC_2H_5	—	1 692	1 715	1 733	1 715	1 743	1 772
Cl	—	1 731	1 768	1 792	—	1 772	1 810

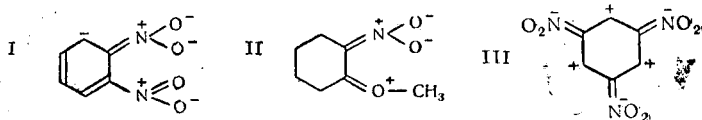
Из таблицы видно, как растет частота, когда рядом с карбонильной связью находится хлор, и как она падает в случае ОН, NH_2 и других подобных групп.

Производные ароматических углеводов, в которых замещающая группа находится в боковой цепи, в общем ведут себя, как соответствующие замещенные алкены. Это понятно, так как изолированные от кольца π -электроны заместителя не могут участвовать в резонансе с π -электронами кольца.

Учет дополнительных резонансных структур позволяет также объяснить взаимное влияние нескольких заместителей в бензольном кольце. Не имея возможности разобрать все многочисленные полизамещенные бензола, мы остановимся только на некоторых наиболее характерных примерах. В ряде случаев возможен обмен π -электронов двух замещающих групп. Для этого необходимо, чтобы эти группы находились в орто- или пара-положении, т. е. в положении сопряженных связей (два заместителя в мета-положении изолированы и резонировать не могут). Резонанс с дополнительными структурами невозможен и в тех случаях, когда обе группы получают в результате резонанса заряд одинакового знака. В этих случаях не только не возникают дополнительные структуры, но, напротив, затрудняется резонанс того типа, который имеет место в монопроизводных. Таково, например, положение в дипроизводных с двумя одинаковыми группами. Две нитрогруппы в орто-положении взаимно ограничивают возможности резонанса (I). Поэтому переход

орто-динитробензола в нитрометоксibenзол идет хорошо, так как дает «взаимопомощь» резонансов (II).

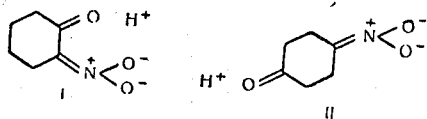
Итак, одна нитрогруппа активизирует другую в *орто*-положении в реакции замещения на NH_2 или OCH_3 , т. е. на группу, усиливающую резонанс. При двух нитрогруппах в *мета*-положении это замещение не идет. В случае симметричного тринитробензола все промежуточные места становятся сильно положительными, и NO_2 -группа легче замещается на OCH_3 , чем водород (III).



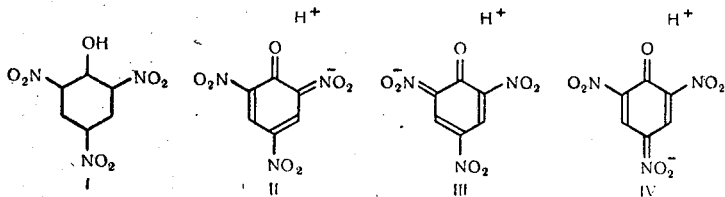
Если в кольце имеются две замещающие группы, одна из которых может заряжаться положительно, а другая, отрицательно, то возникают дополнительные резонансные структуры, наличие которых сильно влияет на физические и химические свойства соответствующих соединений.

Наличие внешнего резонанса (обмен π -электронов между различными группами молекулы) вызывает дополнительную стабилизацию, появляется дополнительная энергия резонанса по сравнению с энергией резонанса отдельных групп (экстра-резонансная энергия по Паулингу).

Нитрогруппа усиливает кислотный характер фенольной группы OH в *орто*- и *пара*-положениях из-за появления следующих резонансных структур:

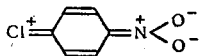


Резонанс с тремя нитрогруппами в пикриновой кислоте придает этому соединению сильно кислый характер:



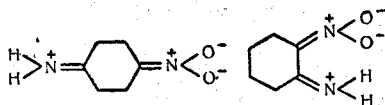
Нижне приведены значения соответствующих констант диссоциации: фенол $1,09 \cdot 10^{-10}$; *о*-нитрофенол $6,8 \cdot 10^{-8}$; *т*-нитрофенол $3,9 \cdot 10^{-8}$; *р*-нитрофенол $7 \cdot 10^{-8}$; пикриновая кислота $1,6 \cdot 10^{-1}$.

Наличие нитрогруппы в *орто*- и *пара*-положении делает хлор еще более инертным, чем в хлорбензоле, из-за возникновения дополнительных структур с положительным галоидом:



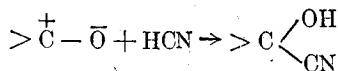
Благодаря появлению дополнительных структур NO_2 -группа в *орто*- и *пара*-положениях к NH_2 -группе ослабляет основные свойства аминов, тогда как *мета*-нитроанилин почти столь же основен, как и анилин.

В последнем случае резонанс π -электронов NH_2 - и NO_2 -групп невозможен

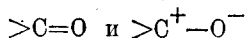


В пикрамиде из-за резонанса нитро- и аминогрупп дипольный момент равен 3,25 D вместо 1,75 D — по векторной сумме.

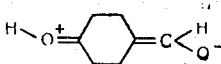
Влияние гидроксила на альдегидную группу позволяет понять особенности циангидринной реакции. Реакция присоединения HCN к альдегидам и кетонам протекает по схеме



Если создаются условия, при которых в связи CO , являющейся суперпозицией состояний



увеличивается вес ионной структуры, то присоединение идет легче. Реакция была изучена на 53 альдегидах, кетонах и их производных. В случае бензальдегидов найдено, что гидроксил в *пара*-положении даст наибольший выход циангидрина. Это непосредственно вытекает из резонансно-структурных соображений. Легко показать, что OH -группа в *пара*-положении помогает резонансу с ионной структурой в группе CHO :



Наличие в полизамещенных бензола дополнительных внутриионизованных структур вызывает отклонения значений дипольных моментов от векторной аддитивности. У *орто*- и *пара*-дизамещенных, в которых возможен резонанс между замещающими группами, опытные дипольные моменты не равны вычисленным по векторной сумме из моментов ArX и ArY без учета резонанса групп X и Y . В *мета*-дизамещенных аддитивность обычно сохраняется, так как резонанс π -электронов двух заместителей невозможен. Точно так же приближенно сохраняется аддитивность, если обе группы приобретают при резонансе одинаковый знак или же один из заместителей находится в боковой цепи. В качестве иллюстрации мы приводим в таблице значения опытных и вычисленных без учета резонанса (векторные суммы) моментов нескольких характерных соединений.

Дипольные моменты некоторых дизамещенных бензолов

$\text{C}_6\text{H}_4\text{XY}$		<i>орто</i> -		<i>мета</i> -		<i>пара</i> -	
X	Y	набл.	вычисл.	набл.	вычисл.	набл.	вычисл.
NH_2	Cl	1,79	1,71	2,68	2,56	2,92	2,90
NH_2	NO_2	4,35	3,64	4,85	4,74	6,20	5,21
OH	NO_2	3,10	4,22	3,90	4,27	5,02	4,30
CH_2Cl	NO_2	—	—	3,80	3,91	3,55	3,42

VI. ОРИЕНТАЦИЯ В БЕНЗОЛЬНОМ И НАФТАЛИНОВОМ КОЛЬЦАХ

Мы переходим к вопросу об ориентирующем влиянии в бензольном кольце. Этому вопросу посвящено большое число систематических экспериментальных исследований и теоретических работ. Бряд ли найдется другая проблема, которой органики посвятили столько внимания.

В настоящее время можно сказать, что наиболее разумным объяснением наблюдаемых эффектов является то, которое дает концепция резонанса.

Ориентирующее действие сводится к тому, что новая группа подходит к более электроотрицательному, менее электроположительному атому кольца. Причиной, повидимому, является не просто электростатический характер реакции замещения. Если бы это было так, то необходимым условием была бы электроположительность присоединяющейся новой группы к отрицательному углероду. Соображения, высказанные Ри и Эйрингом, по которым все сводится к чистой электростатике, и где нитрование рассматривается как взаимодействие с ионом NO_2^+ являются слишком упрощенными, а в ряде случаев вообще неверными. Если заместитель подходит к более электроотрицательному месту в кольце, то это вызвано, повидимому, тем, что в данном месте имеется повышенная электронная плотность, и что активный комплекс, осуществляемый с таким атомом, дает наибольшее перекрывание электронного облака. Это означает дополнительную стабилизацию активного комплекса за счет резонанса и, следовательно, уменьшение энергии, затраченной на его образование. Иными словами, у данного атома замещение идет с меньшей энергией активации, т. е. с большей скоростью. Такое объяснение наиболее естественно, так как условием образования связи является перекрывание электронных облаков, т. е. увеличение плотности электронов между атомами, приводящее к стягиванию последних. Условия наибольшего перекрывания осуществляются, как это вытекает из квантово-механических соображений, благодаря суперпозиции (резонансу) состояний, приводящих к обменному эффекту, когда одна пара электронов обслуживает два атома, часто пребывая между ними, при этом связь крепче (экзотермичнее), и энергия системы меньше. Можно думать, что ускорение реакции вызвано тем, что взаимодействие с более электроотрицательным углеродом требует меньшей энергии для образования активного комплекса.

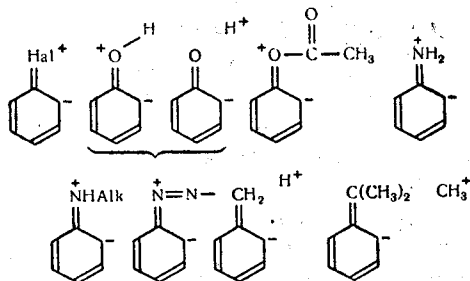
Существенно отметить, что эффект ориентации является весьма тонким и количественное его объяснение представляет большие трудности. Пусть реакция замещения в *орто*-положении протекает быстрее, чем в *мета*-, в 10 раз. Так как скорость пропорциональна $e^{-F/RT}$ (где F — энергия активации), то это означает, что энергия активации *орто*-замещения на 1,4 *ккал* меньше, чем *мета*-. Требовать расчета с такой точностью, чтобы можно было улавливать разницу в 1,4 *ккал* к сожалению, при современном состоянии расчетного аппарата теории нельзя, поэтому в основном речь может идти о качественном понимании соответствующих закономерностей. Вместе с тем, из того, что вся разница в скоростях *орто* и *мета*-замещения объясняется незначительным изменением энергии активации в 1–2 *ккал*, следует, что уже очень небольшая разница в полярностях атомов углерода в кольце в состоянии объяснить весь эффект.

Все заместители в бензольном кольце могут быть разделены на две группы: заместители, наводящие в результате резонанса в *орто*- и *пара*-положениях кольца отрицательный заряд, и заместители, наводящие положительный заряд. Поскольку, как показано выше, замещение в бензольном кольце легче всего (с точки зрения кинетики) идет по

месту с наибольшей электронной плотностью, ориентация заместителей и определяется знаком заряда*.

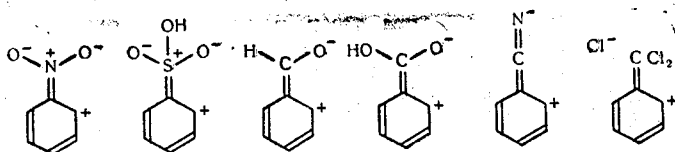
Группами, направляющими в *орто*- и *пара*-положения, являются Hal , OAlk , OAc , NH_2 , NHAik , $\text{N}(\text{Alk})_2$, $\text{N}=\text{N}$, CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, CH_2ONO_2 , $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, CH_2NH_2 , CH_2CN , CH_2COOH , $\text{CH}=\text{CHCOOH}$, $\text{CH}=\text{CHNO}_2$, $\text{C}\equiv\text{CCOOH}$, C_6H_5 .

Как было показано выше, в соответствующих соединениях имеются следующие структуры, определяющие направление ориентации:



и структуры с отрицательным зарядом во втором *о*- и *р*-положениях.

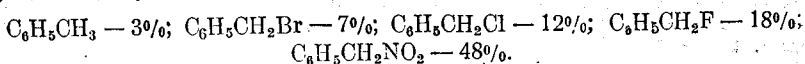
В *мета*-положение ориентируют следующие группы: NO_2 , SO_3H , CHO , COOH , CONH_2 , CN , CCl_3 , $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, дающие структуры:



Кажущимся исключением из правил ориентации является нитрование анилина, при котором получают 50% *орто*- и *пара*-изомеров и примерно столько же *мета*-.

В действительности NH_2 -группа ориентирует и в *орто*- и в *пара*-положения, но так как при нитровании образуется соль $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{X}^-$, которая является *мета*-ориентирующей, то кажущееся противоречие легко объясняется.

CH_3 -группа ориентирует в *орто*- и *пара*-положения и активирует кольцо. Как показано Ингольдом и Шоу, нитрование толуола идет в 14 раз быстрее, чем бензола. При нитровании толуола получается только 3% *мета*-изомера. Группа — CCl_3 ориентирует хорошо и в *мета*-положение, как это получается из резонансных структур. Выход продукта при нитровании составляет 48%. Соответственно этому в промежуточных случаях выход *мета*-продуктов составляет при нитровании:

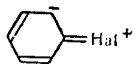


* Не следует забывать, что вес внутрионизованных структур очень невелик. В нитробензоле и анилине представлены главным образом обычные структуры. Вес дополнительных структур с резонансом в кольце весьма мал, следовательно атомы кольца очень мало полярны и разница в полярностях тоже незначительна. В кольце представлены с наибольшим весом гомеополарные, а не ионные структуры. Но уже небольшое отклонение сказывается заметно на кинетике. Малые причины могут иметь большие последствия, поскольку незначительному изменению энергии активации отвечает большая разница в скорости реакции. Когда химик констатирует, что реакция идет в *орто*-, а не в *мета*-положение, то это вовсе не значит, что между этими двумя ориентациями лежит пропасть. Это надо понимать только как указание на то, что при *орто*-замещении требуется энергия активации на ~ 2 ккал меньше, так что небольшое отклонение или детали структуры могут вызвать весь наблюдаемый эффект.

С этой же точки зрения становится понятным, почему *орто*- и *пара*-ориентирующие группы облегчают замещение (по сравнению с чистым бензолом), тогда как *мета*-ориентирующие — затрудняют.

Орто- и *пара*-ориентирующие группы активируют кольцо, так как они создают отрицательный заряд у *орто*- и *пара*-атомов. *Мета*-ориентирующие группы, напротив, дезактивируют кольцо, так как они не обуславливают отрицательного заряда (они сами имеют избыток отрицательных зарядов). В этом случае в *орто*- и *пара*-положениях появляются положительные заряды. В *мета*-положении положительный заряд меньше, поэтому там и идет реакция.

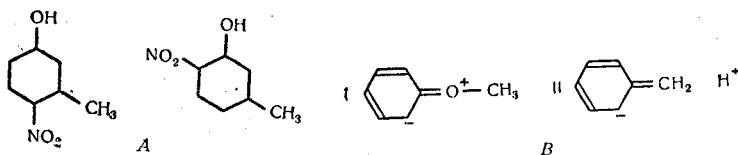
Исключение составляют галонды. Причина этого заключается в том, что вес структуры:



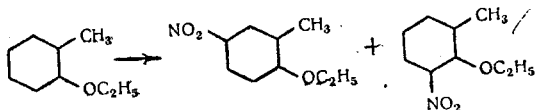
очень мал (т. е. в *орто*-положении имеется лишь слабый отрицательный заряд), так что замещению идет трудно.

Резонанс с CH_3 -группой также активирует кольцо. Ди- и тринитропроизводные толуола образуются легче, чем соответствующие производные бензола. Гомологи бензола (толуол, ксилол, мезитилен, псевдокумол) сульфироваться легче, чем бензол.

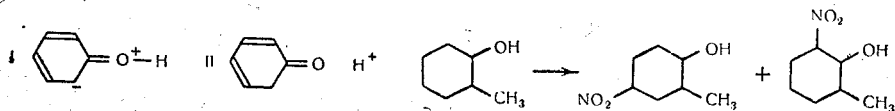
Если в кольце уже есть две группы и вводится третья, то возможны два случая: 1) первые две группы направляют в одно и то же место; например, при нитровании *мета*-крезола получаются соединения А. 2) две наличные группы направляют в разные места и происходит борьба за ориентацию. Вопрос о том, какая группа более эффективна, в ряде случаев решается при помощи простых резонансных соображений. Этокси-группа сильнее ориентирует, чем метильная, так как резонансная структура I гораздо больше представлена, чем II:



Этиловый эфир *орто*-крезола при нитровании дает:

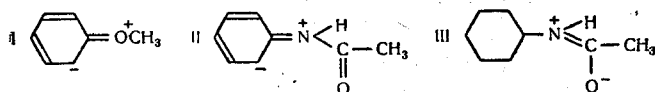


Группа OH более эффективно ориентирует чем CH_3 , так как структуры I и II гораздо более представлены, чем внутрионизованные структуры в толуоле, поэтому *орто*-крезол дает при нитровании следующие продукты:

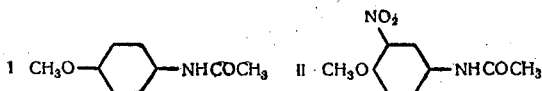


Точно так же действие группы NHCOCH_3 сильнее, чем CH_3 . Сложнее, однако, обстоит дело, если сравнивать две такие группы, как OCH_3 и NH_2

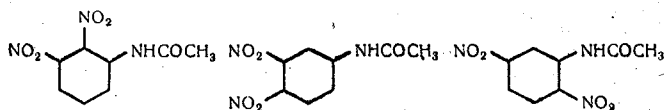
NHCOCH_3 . Обе группы ориентируют в *орто*- и *пара*-положения (I и II), но в ацетамино-группе азот может быть также четырехвалентным за счет резонанса с кислородом (III):



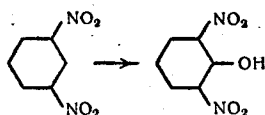
Между тем метокси-группа может резонировать только с кольцом, но никак не внутри самой себя. Опыт показывает, что I при нитровании дает II, т. е. преобладает *орто*-влияние метоксильной группы:



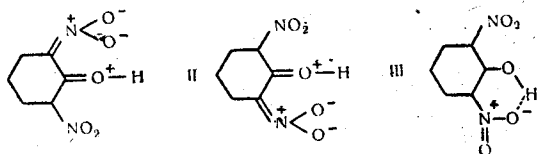
При наличии двух групп, из которых одна ориентирует в *орто*- и *пара*-, а другая в *мета*-, можно ждать преобладающего влияния *орто*- и *пара*-ориентирующей группы, так как в этом случае *орто*- и *пара*-места получают отрицательный заряд, между тем как *мета*-ориентирующая группа только уменьшает положительный заряд в *мета*-положении. Нитрование *мета*-нитроацетатаналида приводит, как известно, к:



Любопытно, что изомер, отвечающий *мета*-ориентации нитро-группы, совсем не получается. Кажущимся исключением из общих правил замещения является реакция окисления *мета*-динитробензола:

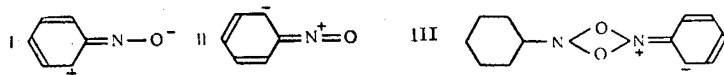


Активирование *орто*-места объясняется в данном случае значительной устойчивостью полученного продукта окисления, обусловленного как резонансом со структурами I и II, так и дополнительной стабилизацией за счет образования водородных связей III:



Определяющим в этой реакции является термодинамический эффект, приводящий к наиболее устойчивому конечному состоянию.

Условия резонанса показывают, что некоторые группы могут быть и *орто*-, и *пара*-, и *мета*-ориентирующими. Сюда относится нитрозо-группа. Она может направлять в *орто*- и *пара*-места за счет резонанса с четырехвалентным положительным азотом (II) или в *мета*-места за счет резонанса с одновалентным отрицательным кислородом (I). Неоднозначность ориентации нитрозо-группы непосредственно вытекает из теории. Если по условиям реакции (например, в уксусной кислоте) стабилизируется структура с отрицательным кислородом, то замещение идет в *мета*-месте. Димеризация нитрозо-бензола может способствовать *орто*- и *пара*-ориентации (III):

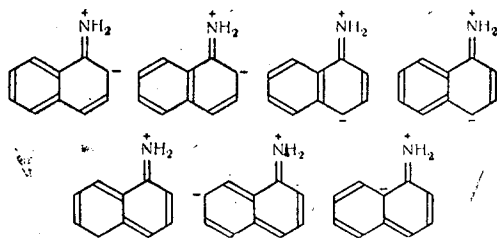


Механизм ориентирующего влияния в нафталине тот же, что и в бензоле. Особенность заключается в том, что второй заместитель может выбрать: а) то или другое кольцо, б) менее насыщенное α -место и в) наиболее электроотрицательный атом в кольце.

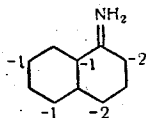
Место замещения определяется конкуренцией ряда факторов, поэтому результирующий эффект не так просто предсказать. Предпочтительно замещение идет в том кольце, которое более электроотрицательно. Наиболее выгодным является α -место, если по условиям резонанса оно отрицательно. В случае наличия отрицательного β -атома реакция может тем не менее идти в α -месте, которое, как мы видели, менее насыщено.

Течение реакции замещения при α -атоме обусловлено тем, что энергия активации менее насыщенного атома (с примесью свободного радикала) значительно ниже и, следовательно, скорость больше.

Рассмотрим случай *орто*- и *пара*-ориентации α -производных. Выпишем соответствующие резонансные структуры:

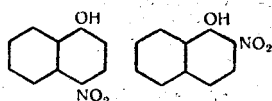


Атомы 2 и 4 сильно отрицательны (по 2 структуры), далее, отрицательны атомы 5, 7 и 10. Все формулы можно схематически объединить в одну, причем цифры означают числа структур с соответствующим зарядом в данном месте:



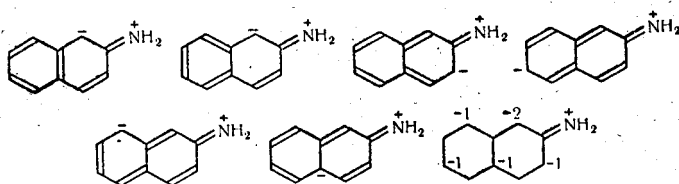
Оказывается, что наиболее электроотрицательно то ядро, в котором находится заместитель. Самое реакционноспособное место у атома 4 (так как он ненасыщен и притом электроотрицателен), далее выгодно

место 2 (две структуры с отрицательным зарядом); действительно α -нафтол в первую очередь дает:



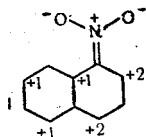
Во втором кольце реакционноспособно место у атома 5.

Перейдем к *орто*- и *пара*-ориентирующей группе в β -положении. В данном случае существует только шесть резонансных структур:



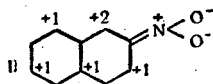
Легче всего реакция должна идти в том же кольце, в положении 1. (Ненасыщенное α место, к тому же дважды отрицательное). Положение 3 менее выгодно (атом более насыщен и менее отрицателен, чем 1). Разобранные случаи объясняют тот факт, что *орто*- и *пара*-ориентирующие группы направляют в то же ядро.

Перейдем к *мета*-ориентирующей группе NO_2 или SO_3H .



Ядро, несущее заместитель, крайне невыгодно для введения второй группы, так как оно сильно электроположительно. Реакция затруднена в *орто*- и *пара*-местах. Самое подходящее место для второго заместителя это положение 8 (наименее электроположительно и ненасыщенное). Действительно, нитрование α -нафталинсульфокислоты дает больше всего 1-сульфо-8-нитропродукт. Во втором менее электроположительном ядре могут конкурировать места 5 и 6 (6 — менее положительно, но более насыщено, 5 — более положительно, но зато менее насыщено). Известно, что наряду с 1-сульфо-8-нитро-получается также 1-сульфо-5-нитропродукт, повидимому, потому, что ненасыщенность α -атома дает большее понижение энергии активации.

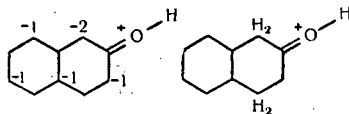
Если *мета*-ориентирующая группа находится в β -положении, то возможны следующие схематично изображенные структуры:



Менее электроположительно второе кольцо в положениях 5 и 7. Главными продуктами нитрования 2-нафталинсульфокислоты являются 2-сульфо-5-нитро- и 2-сульфо-7-нитропроизводные. Положение у атома 4 тоже подходит для реакции. Как известно, 1-нитро-3-сульфокислота тоже получается, правда, в небольшом количестве.

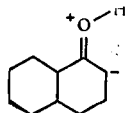
Гидрирование α - и β -замещенных происходит по-разному: гидрирование β -нафтола идет в том же кольце. Процесс присоединения водорода

начинается в α -местах. Из схемы видно, что атом 1 по сравнению с атомом 8 более электроотрицателен. Места 1—4 более выгодны для начала гидрогенизации. Отметим еще, что в случае β -нафтола присоединение H_2 к атомам 1—4 того же ядра оставляет возможность резонансной структуры:



Вторая пара атомов водорода вынуждена идти в то же кольцо к атомам 2—3, так как в противном случае был бы потерян резонанс структур Кекуле другого кольца (затрата около 40 ккал).

Гидрирование α -нафтола протекает следующим образом: начало присоединения водорода к α -атому затруднено, если заместитель находится при том же атоме.

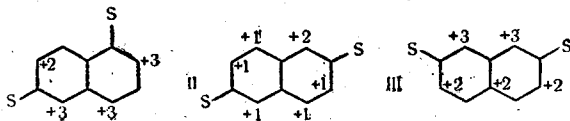


Гидрирование идет в положение 5—8; выхода аг- и ас-тетрагидронафтола зависят, однако, в значительной степени и от подбора катализаторов и от условий процесса (например, давления). Эти осложняющие факторы мы не можем пока учесть. Таким образом: а) реакция начинается предпочтительно в двух α -местах, б) она идет по преимуществу у электроотрицательных атомов и в) если заместитель в α -положении уже есть, то начало реакции в этом месте затруднено.

Развитые здесь соображения позволяют объяснить ориентацию при введении третьей и даже четвертой группы.

1. Рассмотрим нитрование 1,5-дисульфокислоты (I). В первом приближении учтем резонансные структуры, вызванные независимо обеими сульфогруппами (сокращенно S). Мы видим, что в молекуле только в двух местах отсутствуют положительные заряды. Это прежде всего атом 8 (он же и α -атом) и атом 3. Нитрование дает главным образом 1,6-дисульфо-8-нитро-, а также 1,6-дисульфо-3-нитронафталин.

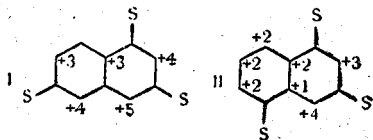
2. Перейдем к 2,6-дисульфокислоте (II). Схема показывает, что наиболее выгодные для замещения места это 4, 8 и затем 5. Опыт показывает, что нитрование дает 2,6-дисульфо-8-нитро- и 2,6-дисульфо-4,8-динитронафталин:



3. В случае 2,7-дисульфокислоты (III), как видно из схемы, остаются 2 места, подходящие для нитрования: это атомы 4, 5; нитрование в согласии со схемой дает 2,7-дисульфо-4-нитро- и 2,7-дисульфо-4, 5-динитронафталин.

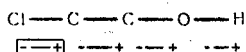
4. Однозначный ответ получается и на вопрос о нитровании 1—3—6-трисульфокислоты (I). В этой молекуле одно место наиболее подходит для реакции. Это атом 8, являющийся α -атомом и одновременно совсем не задетый положительными зарядами, возникшими благодаря резонансу. Действительно, нитрование дает 1,3,6-трисульфо-8-нитропродукт.

5. Наконец, обратимся к 1,3,5-трисульфокислоте (II). В данном случае наименее невыгодным является 8 место. Это единственный α -атом с двумя положительными зарядами. Второй α -атом участвует в четырех структурах с положительным зарядом, остальные места с двумя плюсами — это β -атомы. Нитрование в согласии со схемой дает 1,3,5-трисулфо-8-нитронафталин.



VII. ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ И АЛЬТЕРНИРУЮЩАЯ ПОЛЯРНОСТЬ

Наряду с рассмотренным выше резонансным эффектом в ряде случаев имеет место и непосредственное влияние положительного или отрицательного атома или группы на свойства молекулы. Индуктивный эффект, т. е. возникновение положительного или отрицательного заряда у атомов молекулы при замещении водорода на группу или атом, электроотрицательность которого отличается от электроотрицательности водорода, сводится к двум явлениям. Это, во-первых, так называемый F-эффект (Feldeffekt) и, во-вторых, A-эффект. Первый из них обусловлен электростатической индукцией (деформационной поляризацией). Природа его видна из следующего примера. Введем в молекулу CH_3COOH хлор вместо водорода. Связь $\text{Cl}-\text{C}$ сильно полярна и имеет дипольный момент около 2D. Появляющийся в одном конце молекулы диполь поляризует остальные связи молекулы, т. е. индуцирует в них дипольные моменты, как видно из схемы (черточки означают наведенные диполи с распределением зарядов):



Эта поляризация зависит от силы поля диполя F и от поляризуемости каждой связи α . Момент, индуцированный в n -ной связи, равен $\mu_n = F \alpha_n$. Под действием поля сильно полярной связи $\text{Cl}-\text{C}$ происходит смещение зарядов вдоль молекулы, убывающее по мере удаления от диполя $\text{Cl}-\text{C}$. Благодаря этому в галоидозамещенных кислотах карбоксильный водород делается более положительным и кислотность увеличивается. В согласии с опытом эффект убывает по мере удаления галоида от карбоксила. Ниже для иллюстрации приведены значения констант диссоциации ряда галоидозамещенных кислот:

CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	CHCl_2COOH	5140
CH_2JCOOH	$75 \cdot 10^{-5}$	CCl_3COOH	121000
CH_2BrCOOH	138	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
CH_2ClCOOH	155	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$
CH_2FCOOH	217	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOH}$	$139 \cdot 10^{-5}$

По константам диссоциации можно составить ряд от наиболее электроотрицательных к электроположительным группам, совпадающий с обычным распределением по электроотрицательности:



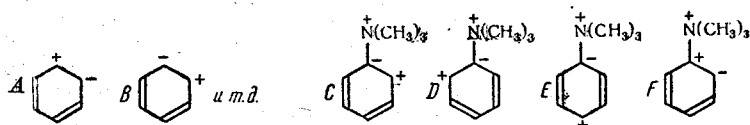
Физическая сущность второго эффекта — так называемого A-эффекта (альтернирующая полярность), сводящегося к появлению зарядов чередующегося знака у всех атомов кольца или цепи, совершенно иная. В органической литературе существование этого эффекта обычно просто постулируется. Квантово-химические представления о резонансе позволяют понять сущность этого эффекта. Когда вместо водорода вводится атом или группа R, электроны связи $\text{C}-\text{R}$ смещаются от R или по на-

правлению к R. Это же можно выразить на языке резонанса, сказав, что в связи C—R увеличивается вес ионного состояния $C^+ R^-$ или $C^- R^+$. Естественно, что это изменение не может не оказать влияния на веса ионных состояний в других связях в молекуле.

Где же имеются эти ионные состояния и как изменяются их веса? Для ответа на этот вопрос обратимся к рассмотрению молекулы бензола. Обычно в бензоле рассматривается только резонанс структур с чисто гомеополлярными связями (две структуры Кекуле и три структуры Дьюара); однако известно, что во всех без исключения химических связях имеет место резонанс также и с ионными состояниями, так что, строго говоря, в бензоле надо рассматривать и резонанс со структурами типа A и B. Наличие этих структур не сказывается на полярности и химических свойствах молекулы бензола, так как две ионные структуры в каждой связи $C^+ C^-$ и $C^- C^+$ участвуют с равными весами. Пренебрежение ионными структурами в самом бензоле вполне может быть оправдано, так как эти структуры весьма невыгодны энергетически по сравнению со структурами Кекуле. Действительно, для получения структуры A из структуры Кекуле необходимо затратить 2,1 eV на разрыв одной π -связи C—C и 11,2 eV на отрыв электрона от одного атома C; выигрыш энергии составляет около 1 eV за счет сродства второго атома C к электрону и 10,2 eV за счет электростатического притяжения ионов C^+ и C^- на расстоянии 1,4 Å. Таким образом, энергия структуры A выше энергии структуры Кекуле на 2,1 eV, вследствие чего эта структура играет в бензоле незначительную роль. Иначе обстоит дело в замещенных бензолах, к рассмотрению которых мы переходим.

Интересный пример представляет ион триметилфениламмония. Связь N—X в соответствующей соли полностью ионная, так что атом N имеет

большой положительный заряд. Для группы $N^+(CH_3)_3$ характерно ее ориентирующее действие в *мета*-положение. Объяснить эту ориентацию внешним резонансом с внутриионизованными структурами (как, например, в анилине) нельзя, так как возможные структуры, совместимые с валентными представлениями, крайне мало вероятны. Индивидуальный эффект сводится в этом случае к стабилизации структур C—E:

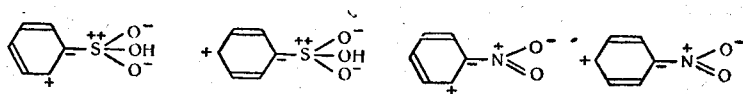


Структура E, представленная в меньшей степени, возникает за счет значительной электростатической энергии системы. Действительно, для получения структуры C и D из соответствующих структур Кекуле A и B необходимо затратить 11,3 eV. Выигрыш же за счет электростатического притяжения оставляет 20 eV. На отталкивание двух положительных зарядов тратится 6 eV. Таким образом, структура C оказывается даже выгоднее структуры Кекуле. Меньшую, но все же заметную роль играет структура E. Мы показали, таким образом, что в этом ионе играют значительную роль структуры с положительным зарядом у *орто*- и *пара*-атомов. Структуры типа F, напротив, становятся в этом случае крайне невыгодными из-за сильного отталкивания двух полюсов на расстоянии 1,47 Å, так что вес структур C—E много больше веса структур типа F. Таким образом, в триметилфениламмоний-ионе у *орто*- и *пара*-атомов имеется избыточный положительный заряд, что и объясняет ориентацию в *мета*-положение, так как это место связано с наименьшим положительным зарядом.

Такова же природа индуктивного эффекта в бензолсульфокислоте и нитробензоле, где он имеет место наряду с внешним резонансом и ориентирует в те же положения. В случае бензолсульфокислоты нали-

ние двух положительных зарядов у атома серы делает весьма выгодными структуры типа $C-S^+$.

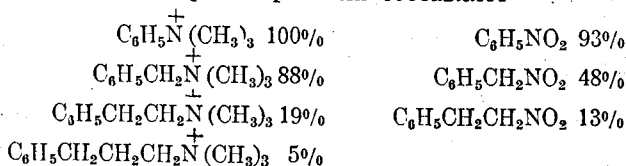
Точно так же в нитробензоле заметную роль играют структуры типа $C-N^+$.



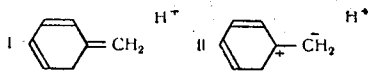
В этих соединениях и индуктивный и резонансный эффект ориентируют в *мета*-положение.

Также за счет индуктивного эффекта ориентируют и группы с $N^+(CH_3)_3$ и NO_2 в боковой цепи, хотя, естественно, сила ориентации убывает по мере удаления этих групп от кольца.

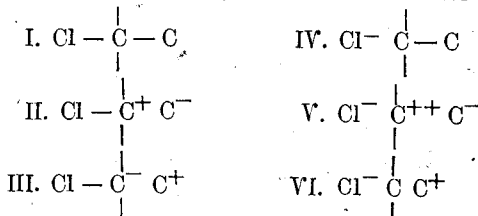
Выход *мета*-продукта при нитровании составляет



Такова же картина и в толуоле, хотя там нет готовых ионов, а имеется лишь частично ионный характер связи $C-H$. В толуоле наряду с внешним резонансом со структурами типа I имеет место взаимная стабилизация внутреннего резонанса в связях $C-H$ и $C-C$ (II). В этом случае оба эффекта ориентируют в *орто*- и *пара*-положения.

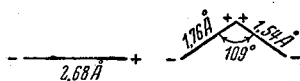


В молекулах галоидбензолов индуктивный эффект обусловлен стабилизацией одной из ионных структур бензола только за счет внутреннего резонанса в самой связи $C-Hal$. Этот случай мы рассмотрим на примере алифатических цепей. В отсутствии атома хлора в связи $C-C$ имеет место резонанс с двумя равновероятными ионными состояниями. Если на конце цепи находится атом хлора, то условия резонанса существенно меняются за счет резонанса с ионным состоянием в связи $C-Cl$: $C^+ Cl^-$. F -эффект в данном случае должен вызывать появление уменьшающегося положительного заряда в цепи атомов C . Однако, так как в связях $C-C$ имеются ионные состояния, оказывается, что в результате стабилизации одного из них и ослабления другого в цепи возникают альтернирующие заряды. Выпишем все структуры, возможные в этом случае:



Как видно в этом случае, наряду со структурой II возникла структура V с тем же направлением дипольного момента, а наряду со структурой III — структура VI. Состояние $C^+ C^-$ является результатом наложения структур II и V, а состояние $C^- C^+$ — структур III и VI (при учете ионного состояния в связи $C-Cl$). Энергетические соображения показывают,

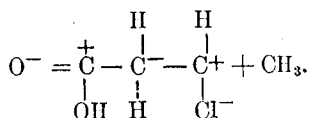
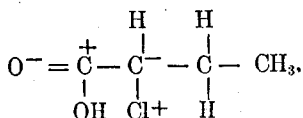
что структура с C^+-C^- значительно выгоднее, чем с C^--C^+ . Действительно, число ковалентных связей в обеих структурах V и VI одинаково, но в них имеются следующие системы зарядов:



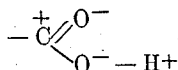
Избыток энергии электростатического притяжения в структуре V по сравнению со структурой VI составляет 1,4 еВ.

Таким образом, физическая причина эффекта альтернирующей полярности заключается в том, что резонанс с ионным состоянием в связи с $C-Cl'$ делает структуру C^+-C^- в соседней связи $C-C$ более выгодной, чем обратную. Это влияние обуславливает заряды чередующегося знака по всей цепи.

Альтернирующий эффект может вызываться так же атомом О. Таково, например, положение в α - и β -хлормасляных кислотах:



Замещение хлора на щелочь затруднено, так как он положителен. В хлормасляной кислоте хлор легче переходит в ионное состояние и отщепляется HCl. Получается кротоновая кислота $HOOC-CH=CH-CH_3$. Точно так же большая кислотность карбоксила по сравнению с гидроксилом объясняется, частично, индуктивным действием кислорода:



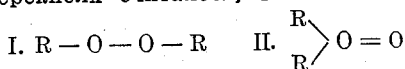
Необходимо учитывать, однако, что роль индуктивного эффекта, как правило, значительно меньше, чем внешнего резонанса с дополнительными структурами. Только в тех случаях, когда появление дополнительных структур невозможно, индуктивный эффект является определяющим. В остальных случаях он усиливает или ослабляет влияние резонанса.

VIII. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЕЙ

После обзора основных закономерностей, обуславливаемых резонансом, представляет интерес рассмотреть с этой точки зрения некоторые вопросы, касающиеся отдельных соединений. Заранее оговариваясь, что рассмотрение это не является ни систематическим, ни полным, мы приводим ряд соображений относительно некоторых молекул.

Сначала мы остановимся на кислородсодержащих соединениях, в которых имеются структуры с трехвалентным кислородом, затем на соединениях с четырехвалентным азотом и на соединениях серы.

В органических перекисях считалось, что возможны две структуры

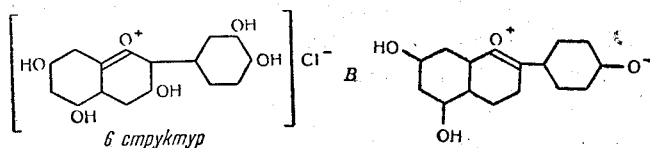


Предпочтение обычно отдается первой. Это вполне резонно, если учесть, что во второй структуре участвует четырехвалентный кислород, существование которого крайне невероятно. Однако с точки зрения учета также и ионных состояний структура $\begin{array}{l} R \\ \diagup \\ O^+-O^- \\ \diagdown \\ R \end{array}$ вполне возможна.

В ней столько же гомеополарных связей, как и в структуре первой,

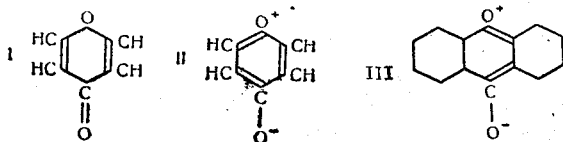
и, кроме того, имеется ионная связь. Нам кажется, что вполне уместно поднять вопрос о такой возможной структуре перекисей.

Трехвалентный положительный кислород часто встречается в органической химии. Сюда относятся, например, оксониевые соли цианина, например, антоцианидин. Фиолетовые формы антоцианов содержат один трехвалентный положительный и один одновалентный отрицательный кислород:



Таковы же структуры всех пиранов, где наряду с обычной структурой I в значительной степени представлена внутриионизованная структура II: Есть много доказательств того, что эфирный кислород в пиранах положителен, а карбонильный отрицателен. Аддитивные соединения пиранов полностью находят себе объяснение в рамках этих структур.

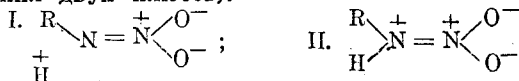
Васильев и Сыркин определили дипольный момент диметилпирана, ксантона и кумарина. Оказалось, что момент больше векторной суммы отдельных связей: эфирной и карбонильной. Благодаря структуре III



2 структуры

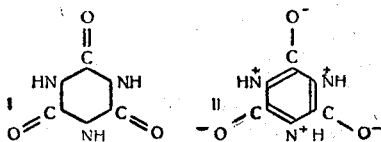
момент увеличен до 3D, а в случае кумарина до 4,6D.

Мы переходим к рассмотрению особенностей соединений с четырехвалентным азотом. Кислые свойства нитраминнов $\begin{matrix} R \\ | \\ N-NO_2 \\ | \\ H \end{matrix}$ объясняются тем, что структура I энергетически более выгодна, чем II (из-за сильного отталкивания двух плюсов):

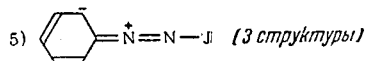
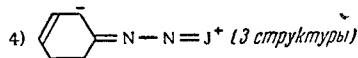
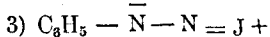
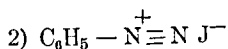
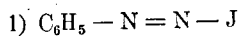


В молекуле $C_6H_5N=C=O$ наряду с гомеополарной представлена в значительной степени и ионная структура $C_6H_5-N^+ \equiv C-O^-$. Наличием этой структуры может быть объяснен наблюдаемый дипольный момент.

Структура изоциановой кислоты $H-N=C=O$ и $H-N^+ \equiv C-O^-$ объясняет выигрыш энергии резонанса при образовании циануровой кислоты. В действительности тут представлены две внутриионизованные «Кекуле-структуры»:

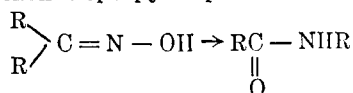


Структурой $C_6H_5-N \equiv N^+ Cl^-$ объясняется то, что соли диазосоединений имеют нейтральную реакцию, не гидролизуются водой и сильно диссоциированы в водном растворе. Замена хлора иодом увеличивает вес структуры III:

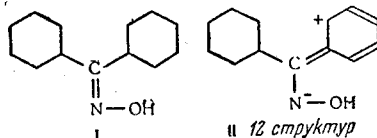


Молекула становится малополярной, так как в структурах 2) и 3) азот и иод имеют обратные знаки.

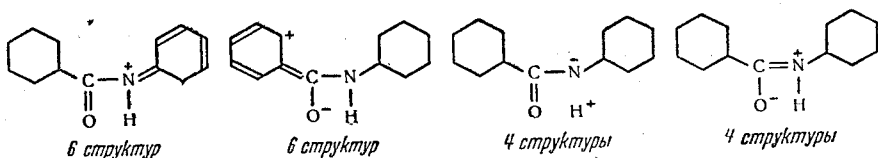
Механизм бекмановской перегруппировки



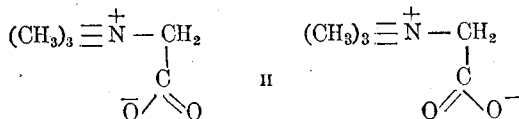
еще неясен, но легко понять, что конечный продукт термодинамически гораздо более устойчив благодаря резонансу. Действительно, бензофеноноксим не может иметь структур с четырехвалентным положительным азотом (I), а только с двухвалентным отрицательным (II):



Конечный продукт перегруппировки — бензанилид — характеризуется большим числом структур:



В молекуле бетайна, как и во всех сходных соединениях, азот находится в четырехвалентном положительном состоянии, а кислород — в одновалентном отрицательном

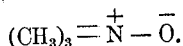


Раман-спектр этого соединения показал отсутствие карбонильной частоты. Каждая C—O-связь полуторная, так как имеются две равноценные структуры то с одним, то с другим отрицательным кислородом. В спектре была найдена частота, очень близкая к частоте C—O в карбонате

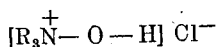
ионе. В этом случае, как и во всех других дипольных ионах («Zwitterion»), формула с пятивалентным азотом ничем не оправдана.

В настоящее время есть прямые указания на то, что азот в окиси амина четырехвалентен положительно, а кислород одновалентен отрицательно.

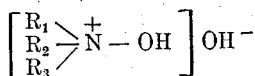
Дипольный момент триметиламиноксида равен 5D, что указывает на подавляющий вес структуры:



Во всяком случае формула с пятивалентным азотом не передает действительной структуры. Реакции с HCl приводят к молекуле:

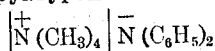


Работами Мейзенгеймера показано, что в аминоксигидратах



проявляющих оптическую активность, два гидроксила совершенно различны по свойствам. Один имеет ионный характер, а другой гомеоплярно связан с азотом. Это лишнее раз доказывает, что верна структура с четырехвалентным положительным азотом.

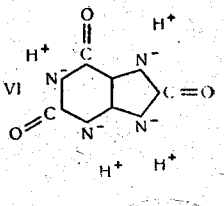
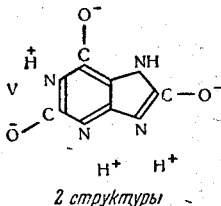
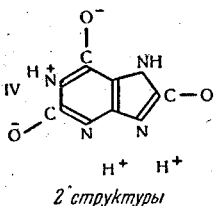
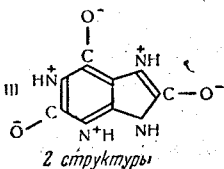
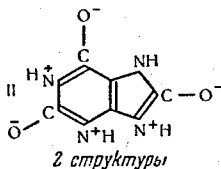
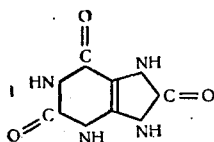
Из дифениламиннатрия и $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ образуется дифениламинотетраметиламмоний с полярной структурой и свойствами соли



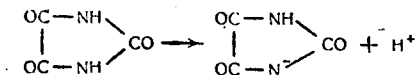
Вместо образования молекулы с одним пятивалентным азотом и другим трехвалентным (при гомеоплярной связи) получается соль с одним четырехвалентным положительным азотом (катион) и другим двухвалентным отрицательным (анион).

Интересным классом азотсодержащих соединений являются производные пурина. Мы рассмотрим некоторые особенности этих соединений, обусловленные резонансом со структурами с четырехвалентным азотом.

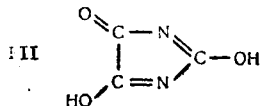
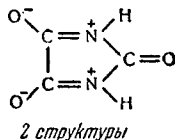
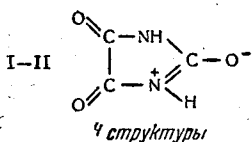
Мочевая кислота интересна как пример резонанса большого числа структур в молекуле, состоящей из двух колец. Обычная структурная формула I отнюдь не передает химических свойств молекулы. В шестичленном кольце возможны 2 структуры Кекуле (II и III), каждая из которых сочетается с двумя структурами в пятичленном кольце:



Наряду с этими состояниями сосуществуют и такие, где положительным является водород, а азот гомеополарно трехвалентен (IV и V). Положительный заряд водорода может также обуславливаться состоянием с двухвалентным отрицательным азотом (VI). Соответственно этому энергия резонанса мочевой кислоты очень велика; она равна 120 ккал. Парабановая кислота, хотя и носит название кислоты, дает нейтральный водный раствор. Водород может отщепляться по схеме:



Но кислотные свойства резко понижаются другой структурой, при которой отрицательным становится кислород, а четырехвалентным положительным — азот I—II. В этих структурах водород связан гомеополарно, что и вызывает сильное понижение кислотности. Энергия резонанса равна 60 ккал.

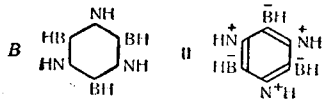
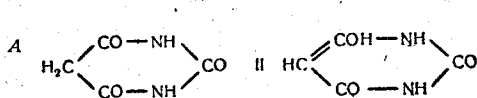


С другой стороны, в десмоотропной форме оксалилмочевины I образование солеобразных соединений идет легче.

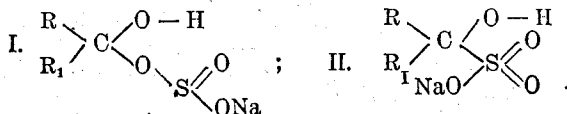
Барбитуровая кислота в 5 раз сильнее уксусной, причем ионогенным является метильный водород благодаря переходу молекулы в ацидформу (II) (см. ниже А).

Если заместить в метильной группе водорода на алкилы, то кислотные свойства исчезают. Причина гомеополарного поведения водорода при азоте та же, что и в парабановой кислоте. Энергия резонанса барбитуровой кислоты — 65 ккал.

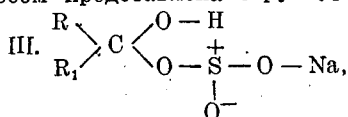
Наличие ионных структур с четырехвалентным положительным азотом очень существенно в «неорганическом бензоле», где наряду с гомеополарной структурой I представлена структура II. Наличием ионного состояния определяется существенное отличие этого соединения от бензола (действие воды и др.) (см. формулы В)



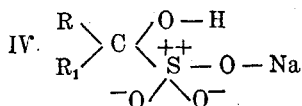
Многообразие возможных валентных состояний серы обуславливает обилие резонансных структур в ее органических производных. Мы остановимся на нескольких интересных случаях. Альдегиды и кетоны дают продукты присоединения с бисульфитом натрия. Представляет интерес вопрос о валентном состоянии серы в этом соединении. Обычно приводят две возможные структуры (в терминах обычных валентных схем):



В настоящее время вопрос решается в пользу второй формулы, в которой углерод связан с серой. В структурном отношении первую формулу правильнее писать не как соединение с четырехвалентной серой, а, поскольку с большим весом представлена структура

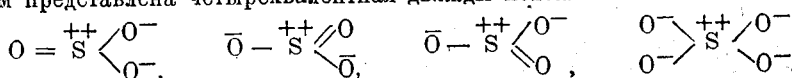


с трехвалентной и положительной серой, как в сульфониевых солях $\text{R}_3\text{S}^+\text{X}^-$. Во второй форме главным образом представлена структура

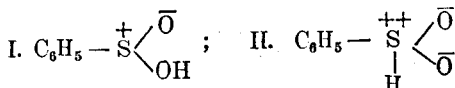


с четырехвалентной дважды положительной серой, как в сульфатах. Электростатическая часть энергии связи во втором случае, как легко видеть, в 4 раза больше, чем в первом. Это показывает энергетическую выгодность связи серы не через кислород, а через углерод.

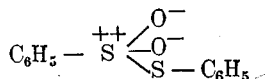
Уместно подчеркнуть, что так называемая «четырёхвалентная» сера ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$) фактически в гораздо большей степени трехвалентна положительно ($\text{O}=\overset{+}{\text{S}}-\text{O}^-$, $\text{O}^--\overset{+}{\text{S}}=\text{O}$), а в так называемой «шестивалентной» с большим весом представлена четырехвалентная дважды положительная:



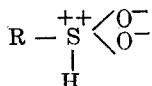
В последнем состоянии энергия связи больше. Этим объясняется факт, что чистая бензосульфиновая кислота I уже при комнатной температуре очень легко переходит в бензолсульфоновую II:



В отсутствии воздуха идет так же превращение в бензосульфокислоту и дифенилдисульфоксид



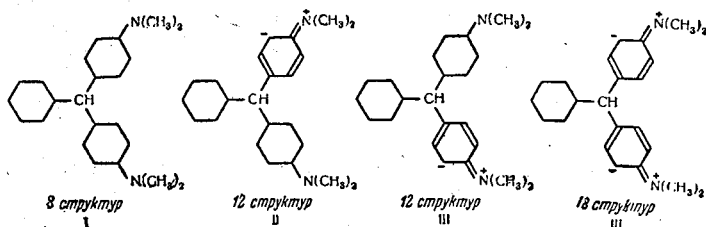
В самой сульфиновой кислоте возможна таутомерная форма



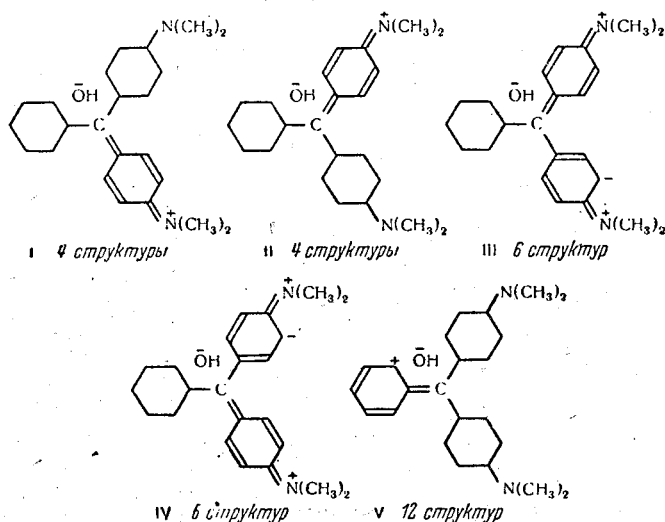
В пользу этой формулы говорит действие иодистого алкила на щелочные соли сульфиновых кислот, приводящие к сульфонам. С другой стороны, действие спирта и HCl совместимо с трехвалентно-положительной серой. Возможно, что есть термодинамическое равновесие между обеими таутомерными формами.

Резонанс позволяет также объяснить ряд свойств красителей, прежде всего, их окраску, обусловленную расщеплением энергетических уровней в результате резонанса. Кроме того, учет характера и числа резонансных структур позволяет понять ряд их химических свойств. В качестве примера рассмотрим специфическую реакционную способность лейкосоеди-

нения малахитового зеленого. В этом соединении кроме нормальной структуры I значительно представлены структуры II–IV:

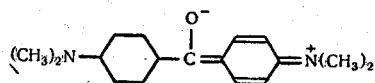


Предположим, что водород при углероде, соединяющем бензольные ядра, заменяется на электроотрицательный атом или группу, например, на OH. Будет ли это стабилизацией молекулы? Прежде всего видно, что все прежние структуры (числом 50) сохраняются, но кроме них появляются новые. Таким образом, электроотрицательный атом обуславливает появление 32 новых структур. Отсюда понятна легкая окисляемость уже кислородом воздуха.



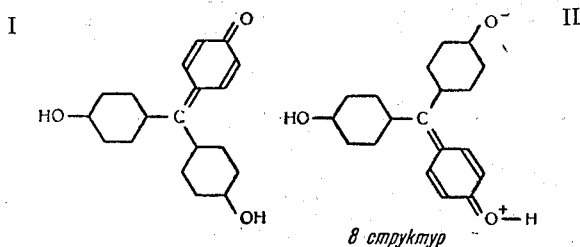
В хромоформной теории Дильтея средний углерод рассматривается как «координационно-ненасыщенный». В действительности же в большинстве структур этот внутренний углерод четырехвалентен и никакими особыми свойствами не обладает. Укажем также, что хиноидные формы включены в общее многообразие структур. С этой же точки зрения должны рассматриваться дифенилметановые красители, аурамини и т. д.

В кетоне Михлера имеются 4 дополнительных структуры с одновалентным отрицательным кислородом:

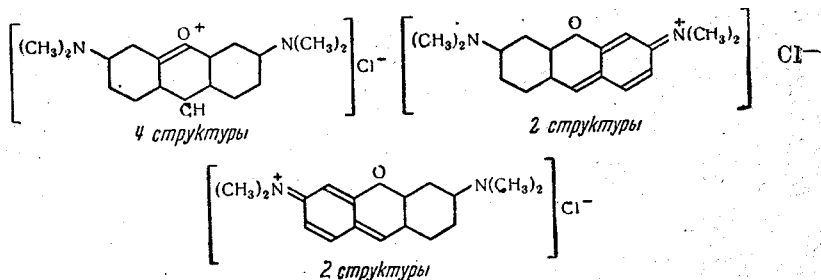


Соответственно этому он очень полярен: его дипольный момент равен 5,19 D, т. е. значительно больше рассчитанного по векторной сумме. В кристаллвиолете таких структур уже 12.

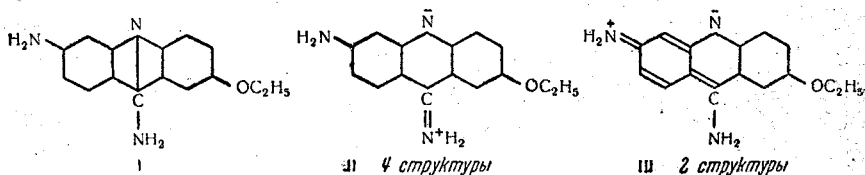
В случае аурина обычно фигурирует формула хинонного типа (I). В действительности же сильно представлены и схемы с одновалентным отрицательным кислородом с превращением кольца в бензольное с структурами Кекуле (II):



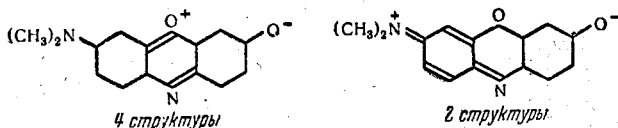
Рассмотрим еще краситель, получающийся при окислении лейкосоединения пиронина. В нем большую роль играет суперпозиция следующих состояний:



Аналогичные соображения приводят к тому, что основание риванолы с мостиком (I), т. е. с связью на расстоянии 2,8Å, мало вероятно. Более реальны структуры II и III:



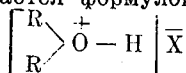
Приведем также структуры нитрозоголубого, который рассматривается как внутренняя соль:



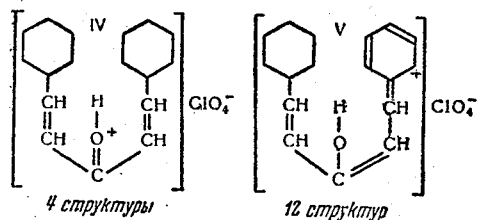
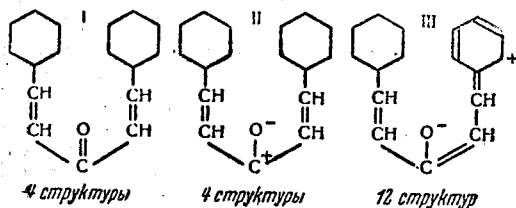
Иногда кислороды замыкают черточкой валентности. Это не имеет никакого физического смысла, так как связи на расстоянии около 5Å существовать не может. При этом один кислород делают двухвалентным за счет четырехвалентности другого. Но четырехвалентного кислорода

не существует по той же причине, по которой нет пятивалентного азота. Для перехода кислорода в четырехвалентное состояние требуется перенос электрона со второй оболочки (главное квантовое число 2) на третью. Это сопряжено с большой затратой энергии на возбуждение, которая потом не окупается при образовании гомеополарной связи.

В связи с вопросом о валентности кислорода упомянем, что раман-спектроскопическое исследование наиболее типичных оксониевых соединений (диметилловый эфир $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{HCl}$), показало, что структура этих соединений правильно передается формулой Вернера:



Оксониевые соединения особенно стабилизируются, если при этом положительный заряд, сидящий на кислороде, может по условиям структуры мигрировать в разные места молекулы. При этом появляются дополнительные структуры. В качестве примера можно указать на неопредельные кетоны типа I и II. Кроме этих структур возможны еще другие, сопряженные с резонансом в кольце (III).

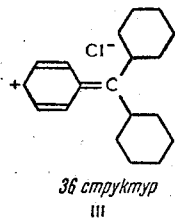


В наряду с старыми структурами I—III появляются дополнительные IV и V.

Стабилизация вызвана тем, что в молекулярном соединении отрицательный заряд находится на типичном анионе ClO_4^- , а не на одновалентном отрицательном кислороде, как в структуре II. Кроме этого, структура V легче образуется, чем структуры III. Таким образом, в явлении галохромии имеет место создание более легких условий для появления внутрионизованных резонансных структур.

Подобно этому в ряде случаев резонанс является причиной образования молекулярных соединений. Так, трифенилхлорметан дает молекулярное соединение с AlCl_3 с облегченными условиями резонанса. В $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ имеются структуры (того же типа, что и в трифенилметане, но с положительным ионом):

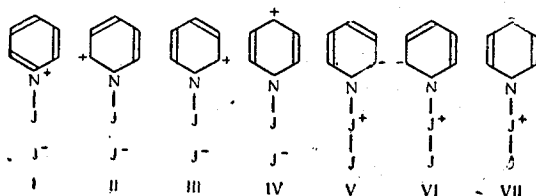
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} - \text{Cl}$ 8 структур



$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+ \text{Cl}^-$ 8 структур

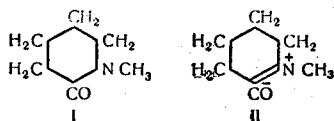
При соединении с $AlCl_3$ образуется $(C_6H_5)_3C^+ [AlCl_4]^-$. Число всех резонансных структур сразу увеличивается в четыре раза, так как каждый атом хлора может быть отрицательным.

Молекулярное соединение пиридина с йодом, повидимому, имеет структуру I. Как видно, в этом случае сохраняется резонанс структур Кекуле в кольце и, кроме того, возможны следующие структуры II—VII:

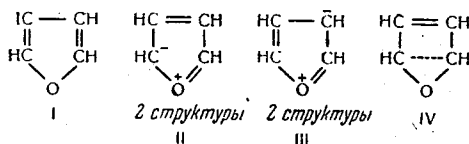


В этих соединениях значительную роль играют ионные структуры, обуславливающие легкость присоединения двух одновалентных катионов и анионов.

Наличие СО-группы по соседству с азотом в кольце приводит к резкому усилению ионного состояния. Дипольный момент соединения A равен 4,01 D. Расчет векторной суммы отдельных связей дает ~ 3,1 D. Резкое увеличение момента вызвано большим весом структуры II:

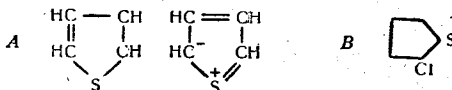


Значительную роль играют внутриионизованные структуры в молекулах гетероциклов. В фуране, например, имеются следующие структуры (I—III).

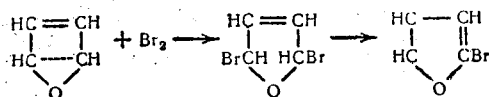


Кроме того, возможна в малой степени гомеоплярная структура типа возбужденной структуры бутадиена (IV). Энергия резонанса фурана составляет 21 ккал, дипольный момент — 0,7 D. Благодаря суперпозиции гомеоплярных и внутриионизованных структур фурану свойственен ароматический характер. Так как структура II более вероятна, чем III (из-за большей электростатической энергии), то замещение легче идет в двух α -местах, как в местах, более отрицательных и к тому же менее насыщенных (бутадиеновый резонанс).

Тиофен очень похож на бензол. Он еще более ароматичен, чем фуран. Объясняется это тем, что соответствующие структуры в тиофене (A) более выгодны, чем в фуране, так как сера легче становится положительной, чем кислород. Дипольный момент тиофена 0,63 D. Как и в фуране хлорирование дает α -хлортиофен (B).

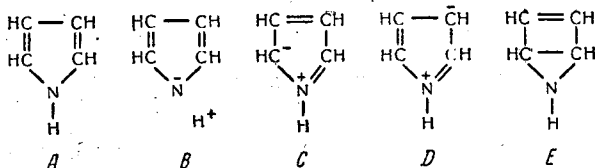


Нитрование с трудом, но идет в α -положение; сульфирование дает α -сульфокислоту. Энергия резонанса тиафена равна 31 ккал. Реакция с бромом идет сперва в одном, а затем в другом α -месте:



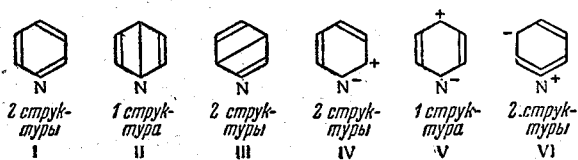
Правдоподобно объяснение, что первичный акт состоит в присоединении к двум α -местам (благодаря бутадиеновой ненасыщенности).

В пирроле *A* имеются структуры *B* и *C* и наряду с ними в меньшей степени представлены структуры *D* и *E*:

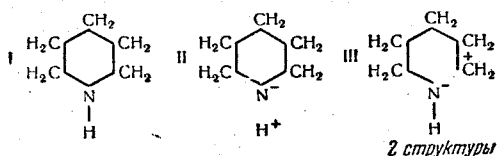


Энергия резонанса пиррола равна 22,5 ккал, дипольный момент — 1,80 D. Наличие структуры *B* объясняет, почему водород имидной группы имеет кислый характер и заменяется на калий. Структуры *B* и *D* объясняют отсутствие основных свойств пиррола. Понятно также замещение в α -месте как в более отрицательном и частично ненасыщенном.

В пиридине имеются следующие структуры I—V и кроме них имеются две структуры с обратным направлением момента (VI и VII). Однако структуры IV и V более существенны. Молекула пиридина имеет момент, равный 2,23 D, причем азот является отрицательным концом диполя. Наличие этих структур вызывает стабилизацию с резонансной энергией 43,5 ккал:

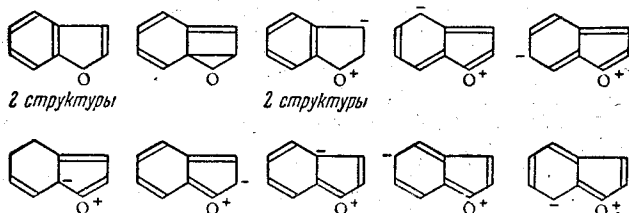


Расположение зарядов во всех резонансных структурах таково, что оно полностью объясняет замещение в β -положение как более отрицательном месте. Исключение представляет реакция с амидом натрия, при которой получается α -амино-пиридин. Причиной является то, что реакция эта, очевидно, ионная; отрицательная NH_2 -группа идет к более положительному α -атому. В пиперидине I возможны следующие ионные структуры (II и III):



Дипольный момент пиперидина (1,17 D) значительно меньше, чем в пиридине.

Еще больше число резонансных структур в молекулах гетероциклов с конденсированными ядрами. Так, в кумароне имеются следующие структуры:

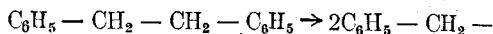


Мы не рассматриваем здесь гетероциклов с несколькими гетероатомами, так как в них наряду с резонансом существенную роль играют также другие эффекты (образование водородных связей, колебание и т. д.).

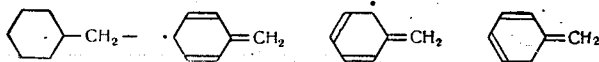
IX. СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

Открытие трифенилметила Гомбергом в 1900 г. было большой неожиданностью для органиков. Оно не укладывалось в строгую систему органической химии, где господствовал четырехвалентный углерод. С течением времени число известных свободных радикалов возросло. Были найдены такие полностью свободные радикалы, как трибифенилметил, три-ортоаизилметил и др. Оказалось, то есть молекулы с двухвалентным азотом, с одновалентным кислородом и серой. Классическая структурная теория совершенно бессильна в вопросе о свободных радикалах. С точки зрения современных квантово-химических представлений свободные радикалы не представляют ничего исключительного и непонятного.

Этан не распадается при обычных условиях на два метила, потому что энергия, потребная для разрыва ординарной С—С-связи, весьма велика. Она составляет 72 ккал. Чтобы понять, как может быть понижена энергия С—С-связи, рассмотрим несколько случаев. Начнем с дибензила. Представим себе, что молекула дибензила разорвана на две половинки.



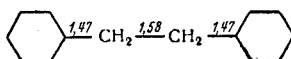
В каждом полученном радикале имеется трехвалентный углерод. Однако легко видеть, что не только углерод из CH_2 -группы может быть ненасыщенным. Для этого есть еще три возможности (II—IV)*:



Таким образом, состояние свободного радикала может осуществляться четырьмя способами, а не одним. Если возможно несколько структур, то обмен между всеми состояниями дает выигрыш энергии резонанса. Следовательно, на разрыв дифенила уже потребуется не 72 ккал, а меньше, так как при образовании двух молекул $\text{C}_6\text{H}_5 - \dot{\text{C}}\text{H}_2 -$ будет выиграна энергия обмена всех состояний. Всего потребуется около 55 ккал. В молекуле дибензила связь между двумя CH_2 -группами более «слаба», чем, например, в этане. Что же касается связи между фенильным углеродом и CH_2 -группой, то она несколько крепче. Рентгенографические данные полностью подтверждают это. Расстояние $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ составляет 1,58 Å вместо 1,54 Å в этане и других насыщенных С—С-связях. Это увеличение расстояния является признаком ос-

* Точка обозначает свободную валентность.

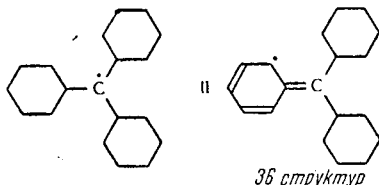
лабления связи. Наоборот, расстояние $C_6H_5-CH_2$ несколько укорочено. Оно равно 1,47 Å вместо 1,54, так как эта связь частично двойная:



Чем больше возможно новых структур в образующихся свободных радикалах, тем больше выигрыш энергии, тем легче диссоциация.

Перейдем к гексафенилэтану. При диссоциации получаются два трифенилметила. При этом трехвалентным может быть средний углерод (8 структур Кекуле) и еще девять углеродов в трех кольцах.

Всего структур получается для каждого свободного радикала 36 (в то время как в каждом кольце трехвалентными могут быть *орто*- и *пара*-атомы — 3 случая, в двух других кольцах возможны по две структуры Кекуле. Это дает 12 структур на каждое кольцо, или всего 36). Выигрыш энергии всех резонансных структур составляет около 60 ккал. [Вследствие этого разрыв гексафенилэтана требует всего 12 ккал.] Есть еще один источник выигрыша энергии при образовании трифенилметила. В молекуле гексафенилэтана углероды находятся в состоянии,



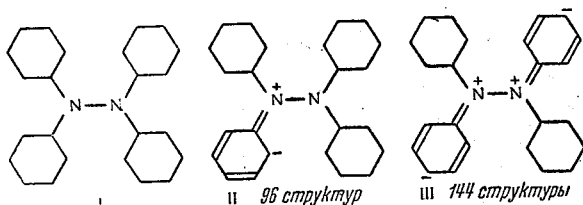
когда валентности направлены по углам тетраэдра. Это создает некоторое отталкивание трех фенильных групп. Когда молекула разывается, тетраэдрическое валентное состояние нарушается. Все атомы в трифенилметиле лежат в одной плоскости. Получается, таким образом, некоторый выигрыш энергии, благодаря расталкиванию фенильных групп.

Когда гексабифенилэтан $(C_6H_5C_6H_5)_2 \equiv C-C \equiv (C_6H_5C_6H_5)_2$ распадается на трибифенилметилы, то в каждом радикале трехвалентным может быть не один, а 19 углеродов (*орто*- и *пара*-атомы каждого кольца). Общее число структур равно 496. Такой обмен структур дает громадный выигрыш обменной энергии, почти равный всей энергии $C-S$ связи, т. е. 72 ккал. Опыт показывает, что гексабифенилэтан распадается на 100% на свободные радикалы. Приводим таблицу с указанием % распада. В качестве растворителя взяты бензол, температура 5°, концентрация 2—3%.

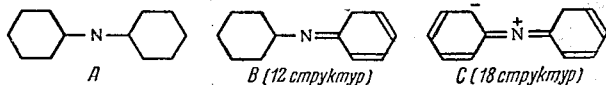
% распада на свободные радикалы	Образующийся свободный радикал
1—3	Трифенилметил
15	Дифенил- <i>пара</i> -бифенилметил
25	Дифенил- <i>пара</i> -анизилметил
27	Дифенил- <i>орто</i> -анизилметил
33	Дифенил- β -нафтилметил
60	Дифенил- α -нафтилметил
75	Фенил-ди- <i>пара</i> -бифенилметил
100	Трибифенилметил
100	Три- <i>орто</i> -анизилметил
100	Фенил- <i>пара</i> -бифенил- α -нафтилметил

Образование свободного радикала с одним трехвалентным атомом углерода не происходит. Это очень эндотермическая реакция (72 ккал: практически не идущая при обыкновенной температуре. Если свободный радикал существует, то только благодаря тому, что «время» ненасыщенности падает не на один атом, а распределяется на много атомов. В трибензилметиле не один атом углерода полностью трехвалентен, а 19 углеродов трехвалентны отчасти. Образование переходных структур благодаря делокализации электронов дает выигрыш энергии, так как при этом электроны получают дополнительную возможность двигаться в поле нескольких ядер и стягивать их.

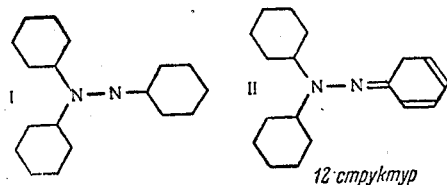
В свободных радикалах диссоциация растет с увеличением числа фенильных групп. В молекуле свободного радикала имеется один холостой, неспаренный электрон. Этот электрон, локализованный при одном атоме, обусловил бы повышение свободной энергии и громадную реакционно-способность по отношению ко второму такому же атому. Если же этот электрон размазывается на 19 атомов, то картины существенно меняется. Исходя из тех же резонансных соображений, можно понять причину относительной устойчивости свободных радикалов с другими ненасыщенными атомами, например с азотом и кислородом. В тетрафенилгидразине (I) есть 16 гомеополарных структур Кекуле и ряд других, обусловленных тенденцией азота к переходу в четырехвалентное положительное состояние и сродством фенильной группы к электрону. Это прежде всего структуры типа II; в некоторой степени представлены также структуры типа III:



В свободном радикале (I) с двухвалентным азотом, как видно, возможны лишь 4 структуры Кекуле. Если бы дело обстояло так, то свободный радикал не образовался бы. Но существенное изменение вносит тот факт, что азот может стать трехвалентным за счет углерода (II). Наряду с этим возможны и ионные структуры (III):



Иначе говоря, в значительной степени азот насыщен, а трехвалентным становится углерод. Шесть углеродов помогают азоту. Поэтому ошибочно думать, что в радикале лишь азот двухвалентен. По существу это смешанный радикал с частично двухвалентным азотом и частично трехвалентным углеродом. Именно поэтому такой свободный радикал может существовать. То же относится к трифенилгидразилу. Тут возможны 8 структур с двухвалентным азотом (II). Но этого явно недостаточно для самостоятельного существования. Наряду с этим имеются структуры с трехвалентным углеродом (III), а также значительное количество ионных структур:



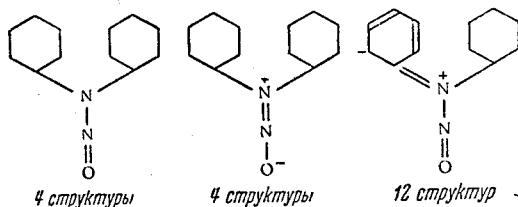
В радикале окиси дифенилазота органики предполагают наличие четырехвалентного азота (I). В действительности азот не может быть четырехвалентным гомеополарно, и структура этого соединения следующая (II):



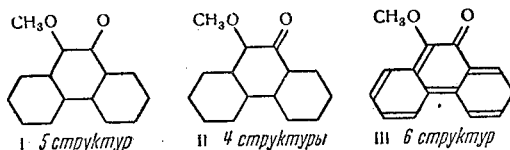
Кроме того, имеются четыре структуры с одновалентным кислородом и нормальным азотом (III).

Из этого примера видно, что формальный подход к структуре без учета возможных валентных состояний приводит к неправильным выводам.

Чрезвычайная легкость, с которой диариламино-радикалы присоединяют окись азота, объясняется выигрышем энергии следующих структур:

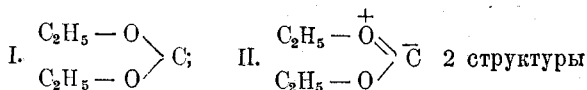


В радикалах с одновалентным кислородом повторяется та же картина. Рассмотрим 9-метокси-10-фенантроксил-радикал (I). В нем пять структур Кекуле при одновалентном кислороде. Возможность ряда структур с трехвалентным углеродом обеспечивает свободному радикалу некоторую устойчивость. Эти структуры следующие (II и III):



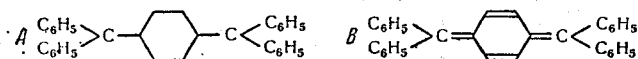
Таким образом, на 5 структур с одновалентным кислородом приходится 10 структур с трехвалентным углеродом. Обычная формула, которая локализует всю ненасыщенность у кислорода, неверна. Все радикалы подобного типа должны рассматриваться как смешанные с частичной ненасыщенностью кислорода (или азота, серы и т. д.) и частичной, а иногда значительно большей ненасыщенностью углерода.

В некоторых случаях молекула неправильно трактуется как свободный радикал. При распаде тетраэтоксипентана на два диэтоксиметилена (I) образующаяся молекула не является свободным радикалом с двухвалентным углеродом в обычном смысле. В молекуле представлены ионные состояния (II):

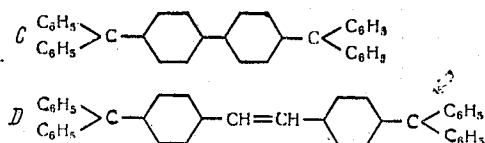


Электроотрицательность углерода видна из того, что диэтоксиметилена с трудом присоединяет бром. При действительно двухвалентном углероде эта реакция конечно шла бы очень легко и быстро. Тут можно усмотреть некоторую аналогию с состоянием углерода в окиси углерода, где ненасыщенности нет.

Менее ясен вопрос относительно бирадикалов. Рассмотрим, например, *p*, *p'* фениленбисдифенилметил А. Он может рассматриваться как бирадикал (два трехвалентных углерода). С другой стороны, при наличии хиноидной структуры все углероды четырехвалентны В:



Наконец, оба метильных углерода могут дать внутриионизованную структуру с трехвалентным положительным и отрицательным углеродами. К решению вопроса был привлечен метод, использованный в случае свободных монадикалов. Если в молекуле есть один холостой неспаренный электрон, то он обуславливает парамагнитные свойства. Известно, что все свободные монадикалы парамагнитны. Опыты показали, что упомянутый выше бирадикал диамагнитен. Это послужило основанием к принятию хиноидной структуры. Равным образом отсутствие парамагнетизма и у других бирадикалов рассматривалось вплоть до самого последнего времени как надежный критерий хиноидной структуры. Однако дело не так просто, как кажется. Магнитный метод дает суммарный магнитный момент всей молекулы в целом. Между тем для суждения о трехвалентности надо знать состояние каждого подо-



зреваемого углерода в отдельности. Метод, вполне пригодный для монадикалов, неоднозначен в случае бирадикалов. В настоящее время выдвинут новый критерий. Известно, что *пара-орто*-превращение водорода катализируется парамагнитными атомами и ионами. Если данное вещество ускоряет *пара-орто*-превращение, то, поскольку последнее вызвано полем каждого атома, можно судить о наличии неспаренного электрона с некомпенсированным моментом. Опыты Шваба и его сотрудников показали, что бирадикал А не является катализатором. Следовательно, хиноидная структура в этом случае отвечает действительности. Радикал С также оказался диамагнитным. Отсюда был сделан вывод, что это не бирадикал, а молекула с хиноидной структурой двух средних колец. Однако вывод этот является слишком поспешным. Найдено, что бифениленбисдифенилметил С в такой степени катализирует *пара-орто*-превращение водорода, что молекула в растворе

ведет себя на 10% как бирадикал. Наконец, в работе Шваба и Агалидзе показано, что бирадикал *D* по способности катализировать *пара-орто*-превращение ведет себя на 23% как свободный радикал.

Из всего этого можно сделать, во-первых, тот вывод, что применявшийся до последнего времени магнитный метод, пригодный для монорадикалов, недостаточен для бирадикалов и, во-вторых, что молекулы *C* и *D*, а, возможно, и некоторые другие частично являются бирадикалами. Переход молекул от *A* к *B* и *D* связан с углублением окраски и ростом скорости реакции с кислородом.

Х. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Современная теория валентности показывает, что классические структурные формулы не являются достаточно полным отображением молекул и страдают некоторой односторонностью. Формула органика дает только одну и притом только гомеополарную структуру. Поэтому она не вскрывает всех свойств молекулы. Необходимо учесть и все другие возможные гомеополарные структуры, а также и нонные, имеющие в ряде случаев очень большое значение. На большом количестве примеров было показано, что учет всех резонансных структур дает дополнительные, весьма ценные сведения о свойствах и поведении молекул. Однако значительная часть материала не могла быть рассмотрена в этой статье, поскольку кроме резонанса должны быть учтены дополнительные эффекты, например, образование водородных связей, кольцевание (chelation), стерические затруднения и напряжение валентных углов. Эти эффекты сопряжены с выигрышем или потерей энергии и в известной степени также обуславливают устойчивость молекул. В частности, все эти факторы должны быть учтены при выяснении вопроса о молекулярных перегруппировках.

При применении резонансных представлений надо всегда учитывать, какие структуры возможны и каков относительный вес этих структур, зависящий от энергетических соотношений. Необходимо, чтобы теория резонанса не превратилась в спекулятивное, формальное и оторванное от действительности описание новых структур. Это было бы крайне опасно, так как означало бы жонглирование плюсами и минусами и создавало бы иллюзии теоретического объяснения. Поэтому существенно, чтобы резонансные соображения проверялись на каждом шагу опытом, для чего необходимо привлечь физические методы изучения структуры молекул (дипольные моменты, спектры, магнитные свойства, энергетические характеристики, электроно- и рентгенограммы и т. д.).

Когда речь идет об объяснении того или иного химического эффекта, прежде всего необходимо выяснить, является ли данный эффект кинетическим или термодинамическим. В первом случае речь идет о регистрации выхода некоторого продукта, появление которого обусловлено малой энергией активации соответствующей реакции и спецификой активного комплекса. При этом может оказаться, что получающееся при реакции вещество не является наиболее устойчивым термодинамически. Особенно важно подчеркнуть, что небольшое понижение энергии активации может заметно ускорить одну из конкурирующих реакций. Зачастую суждения органика о ходе реакции сводятся к малым различиям в энергии активации, порядка 2—3 *ккал*. Совсем другое дело, если эффект является термодинамическим. В этом случае речь идет о разности свободных энергий конечных и начальных продуктов.

В последнее время не было недостатка в электронных теориях органической химии. Хорошо известная теория Ингольда, например, содержит, несомненно, зерно истины, но, к сожалению, обременена рядом понятий, которые нечетко разграничены (индуктомерный, электромерный, индуктивный, мезомерный и тому подобные эффекты). Между тем, по существу дело заключается в квантово-механическом резонансе, на который может накладываться классическая электростатиче-

ская индукция. Надо сказать, что и сам Ингольд, как это видно из его последней статьи о строении бензола, быстро эволюционирует в сторону квантово-механических представлений о резонансе.

Неясность и нечеткость в формулировке понятий и чрезмерное увлечение терминологией, характеризующее ряд теоретических работ в области органической химии, отнюдь не помогают выяснению физической сущности описываемых явлений. Только используя представления современной физики микрочастиц, т. е. квантовой механики, и современные экспериментальные данные о структуре молекул, можно подойти к решению самого актуального вопроса химии — вопроса о связи между химическим поведением и строением соответствующих веществ.

ЛИТЕРАТУРА *

1. A. Gilman, *Organic Chemistry*. New-York. 1938.
2. Eister, *Tautomerie und Mesomerie*. Stuttgart. Enke. 1938.
3. Watson, *Modern Theories of organic Chemistry*. London. 1937.
4. Waters, *Physical Aspects of organic Chemistry*.
5. Pauling, *The Nature of the Chemical bond*. 1940. 2-d Edition.
6. Hammett, *Physical organic Chemistry*. New-York, 1940.
7. Müller, *Neuere Anschauungen der organischen Chemie*. Berlin. 1940.
8. Н. Н. Ворожцов, *Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей*. Москва. 1940.
9. Гюккель, *Усп. хим.*, 5, 589, 1936.
10. Ингольд, *Усп. хим.*, 8, 1807, 1939.
11. Ферстер, *Усп. хим.*, 9, 71, 1940.
12. Эйстерт, *Усп. хим.*, 9, 797, 1940.
13. Сыркин, Жуховицкий, Дяткина, *Усп. хим.*, 9, 908, 1143, 1308, 1940.
14. Сыркин и Дяткина, *Строение нафталина*, Ж. О. Х. (в печати).
15. Сыркин и Дяткина, *К вопросу об индуктивном эффекте*, Ж. физ. хим. (в печати).
16. Волькенштейн и Сыркин, *Раман-эффект пироновых соединений и электронный резонанс*, Ж. физ. хим., 13, 448, 1939.
17. Прилежаева, Сыркин и Волькенштейн, *Раман-эффект галоидозамещенных этиленов и электронный резонанс*, Ж. физ. хим., № 11, 1940.
18. Гантмахер, Волькенштейн и Сыркин, *Раман-эффект оксониевых соединений*, *Acta Physicochim. URSS*, XII, 786, 1940; Ж. физ. хим., XIV, вып. 12, 1940.
19. Васильев и Сыркин, *Дипольные моменты пировых соединений*, *Acta Physicochim. URSS*, 6, 639, 1937.
20. Васильев и Сыркин, *Дипольные моменты нитронафталинов*, *Acta Physicochim. URSS*, IX, 203, 1938.
21. Васильев и Сыркин, *Дипольные моменты моно, ди и тризамещенных бензола и нафталина*, *Acta Physicochim. URSS*, (в печати).
22. Шотт-Львова и Сыркин, *Дипольные моменты органических кислородсодержащих молекул*, Ж. физ. хим., XII, 480, 1938; XIII, 1541, 1939.
23. Гурьянова и Сыркин, Ж. физ. хим., XIII, 1540, 1939.
24. Сыркин, *Таутомерия и раман-эффект*, *Изв. Акад. Наук; материалы совещания по спектральному анализу*, 1940, стр. 103.
25. Сыркин, *Применение физических методов в органической химии*. Труды сессии Акад. Наук по органической химии, 1939. стр. 261.
26. Ri and Eyring, *Замещение в бензольном кольце*. *J. Chem. Phys.*, 8, 433, 1940.

* Помещаемый ниже список литературы отнюдь не претендует на полноту. В него включены книги (№№ 1-8), в которых изложен основной химический материал с современных точек зрения, журнальные обзоры (№№ 9-13), напечатанные на русском языке, и некоторые работы (главным образом, авторов данной статьи) (№№ 14-26) по отдельным затронутым в ней вопросам.