

ПО ПОВОДУ СТАТЬИ «О ПРИМЕНЕНИИ РЕЗОНАНСА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

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

В этом журнале напечатана статья В. Н. Уфимцева¹, в которой подвергнуты критике некоторые положения нашей статьи².

Согласно взглядам автора, на современном этапе применение квантовой механики к химии должно ограничиться лишь простейшими соединениями. К конкретным примерам, рассмотренным Уфимцевым, мы вернемся ниже, здесь же укажем, что мы не можем согласиться с его общим положением, так как такое ограничение лишило бы теорию строения органических соединений целого ряда плодотворных идей, высказанных Паулингом, Э. Хюккелем и др.

Конечно, трудности при применении теории к сложным молекулам возрастают, но тем не менее теория резонанса позволяет дать качественное объяснение целому ряду химических закономерностей (устойчивость бензольного ядра, специфика сопряженных связей, влияние заместителя на распределение заряда в бензольном кольце, энергетика отдельных стадий гидрирования ароматических углеводородов, окраска органических соединений и т. д.). Вместе с тем теория резонанса — это не ad hoc придуманная гипотеза, а следствие современной квантовой механики.

Мы указали в своей статье на необходимость осторожности, поскольку в химических реакциях могут подчас играть роль очень тонкие детали строения. «Когда речь идет об объяснении того или иного химического эффекта», — писали мы, — «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».

И далее: «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 $e^{-A/RT}$ (где A — энергия активации), то это означает, что энергия активации ортозамещения на 1,4 ккал меньше, чем мета. Требовать расчета с такой точностью, чтобы можно было улавливать разницу в 1,4 ккал, к сожалению, и при современном состоянии расчетного аппарата теории нельзя, поэтому в основном речь может идти о качественном понимании соответствующих закономерностей». Поэтому неудивительно, что многие детали, особенно в области реакционной способности, еще ждут своего объяснения.

Наш критик обошел положительные стороны применения резонанса и выбрал случаи, когда, по его мнению, теория вступает в противоречие с фактами. Перейдем к рассмотрению этих случаев.

Резонансные структуры, приписываемые молекулам, основываются на опытных данных. Так, исходя из хорошо известного понижения дипольных моментов и расстояний C—Hal у галондбензолов по сравнению с алифатическими галондопроизводными, Паулинг приписал хлорбензолу наряду с обычной также и резонансные внутрионизованные структуры типа $\overset{+}{\text{C}}\text{I} = \langle \text{C} \equiv \text{C} \rangle^-$. Они согласуются с фактом ориентаций в *o*- и *п*-положения. Уфимцев, повидимому, сомневается в наличии этих структур, так как они должны «облегчать вступление заместителя в *o*- и *п*-места». Наблюдения показывают, что в большом числе случаев *o*- и *п*-ориентанты активируют замещение. Мы в нашей статье не скрыли того факта, что галондбензолы составляют исключение. Но это никоим образом не опровергает правильности приведенных структур. Мы считаем присутствие их доказанным всей совокупностью физического опыта.

Мы указывали, что если в нафталине мета-ориентирующая группа находится в β -положении, то наименее электроположительными являются места 5, 7 и 4. При нитровании 2-нафталинсульфокислоты получают продукты 2-сульфо-5-нитро- и отчасти 2-сульфо-4-нитро³. Продукт 2-сульфо-7-нитро- действительно не выделен; получается 2-сульфо-8-нитро-, возможно, в связи с большей ненасыщенностью места 8. Нам кажется, что если уже в первом приближении теория правильно указывает два места замещения и не дает третьего, то это не так

уж плохо, тем более, что и в ряде других случаев теория дает вполне удовлетворительное объяснение.

Мы указывали, что реакционноспособность парахлорнитробензола, например при переходе в паранитранилин, связана с повышением термодинамической устойчивости конечного продукта благодаря выигрышу дополнительной энергии резонанса. Это толкование Уфимцев считает «неубедительным». Однако из термохимических данных следует, что в паранитранилине энергия резонанса (сверх кольца) равна 11,5 кал, а в парахлорнитробензоле она значительно меньше.

Уфимцев сомневается далее в «правильности утверждения Паулинга, что два заместителя в мета-положении изолированы и резонировать не могут». В доказательство он приводит таблицу констант диссоциации. Вопрос этот был рассмотрен Паулингом в его монографии³, где дано возможное объяснение хода констант. Уфимцев пишет, что «указание Сыркина, что метанитранилин почти столь же остовен, как и анилин, вследствие отсутствия резонанса между находящимися в мета-положении амино- и нитро-группами, не подтверждается фактическими данными». Однако дипольные моменты показывают, что в ортонитранилине отклонение опытного момента от вычисленного по векторной сумме равно 0,7, в пара — 1,0, а в метанитранилине Каррера, где на стр. 501 читаем: «Нитрогруппы, находящиеся по отношению к NH_2 -группе в орто- и пара-положениях, ослабляют основные свойства аминов, причем особенно сильно сказывается в этом отношении влияние заместителя в орто-положении. Метанитранилин обладает, однако, почти такой же основностью, как и анилин» (разрядка наша).

Вообще о значении и роли теории надо судить по тому новому, что она вносит для объяснения явлений по сравнению со старыми теориями. В этом отношении баланс, несомненно, складывается в пользу теории резонанса как применительно к простым, так и к более сложным случаям.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Уфимцев, Успехи химии, 12, 227, 1943.
2. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина и А. А. Жуховицкий, Успехи химии, 10, 121, 1940.
3. Schlenk. Organische Chemie, Bd. 2, S. 750, 1939.
4. Pauling. The Nature of the Chemical Bond, p. 190, 1939.

К ОТВЕТУ Я. К. СЫРКИНА, М. Е. ДЯТКИНОЙ И А. А. ЖУХОВИЦКОГО

Разработка теорий, пытающихся объяснить поведение органических соединений при химических реакциях, имеет большое значение, однако выводы их не должны противоречить экспериментальному материалу. После того, как Я. К. Сыркин с сотрудниками согласился с некоторыми несоответствиями сделанных выводов из теории резонанса с экспериментальными данными, автору этих строк не представляется необходимым продолжение дискуссии. Можно ответить лишь, что работа Кортюма о механизме передачи резонанса в м-положение оставлена ими без внимания, а сравнение основности м-нитранилина и анилина, для которых указывались конкретные цифры, проводится путем ссылок на учебник Каррера и величины дипольмоментов.

В. Н. Уфимцев