

БИБЛИОГРАФИЯ

Я. К. СЫРКИН и М. Е. ДЯТКИНА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ, 588 стр. Госхимиздат, Москва, 1946. Цена 30 руб.

Химическая связь и строение химических соединений были издавна самым заманчивым отделом теоретической химии. Химики уже давно пришли к убеждению, что классические структурные формулы молекул с локализованными валентными чертами правильно передают только относительное расположение атомов и атомных групп, а также дают некоторое представление о прочности межатомных связей, но что эти формулы не способны воспроизвести более тонкие детали строения, которые определяют химическое поведение данного соединения. Выяснился важный факт, что химическое соединение, в особенности органическая молекула, в своих проявлениях может вести себя весьма разносторонне, реагируя различными путями, в зависимости от партнера реакции и окружения. Опытные данные и были главной побудительной причиной введения и широкого распространения электронных формул строения. Замена валентных черт точками, символизирующими связывающие и свободные пары электронов, не привела, однако, к существенному шагу вперед в понимании поведения органических соединений, в особенности непредельных и ароматических. Под давлением обширного фактического материала химии были вынуждены выдвинуть дополнительные представления о податливости и смещаемости электронов в молекуле, осложняя электронные формулы строения прямыми и изогнутыми стрелками, знаками избыточного положительного или отрицательного заряда и т. п.

В тридцатых годах этого века физики, успешно до того занимавшиеся строением атома и ионных соединений на основе электронной и квантовой теорий, вплотную подошли к проблеме гомеополярной связи. Электроны, которые в структурных формулах химиков изображаются однотипными точками, получили, с точки зрения квантовой теории, индивидуальную характеристику, выявившую одновременно их энергетическую неравноценность.

Вопросы о возникновении валентной связи между атомами, взаимной насыщенности и направленности валентностей, роли пары электронов в осуществлении ковалентной связи — получили принципиальное разрешение только в рамках квантовой механики. Математическая формулировка этой теории позволила произвести полный численный расчет прочности валентной связи для простейших примеров, а при затрате некоторого вычислительного труда, сопряженного с математическими трудностями задачи, и для более широкого круга структурных вопросов неорганической и органической химии.

Для сравнения теории с опытом физики располагают богатым ассортиментом экспериментальных средств, позволяющих выявить детали строения молекул, какие недоступны химическому опыту, как, например, межатомные расстояния и пространственное расположение атомов, плотность и распределение электронного заряда в молекулах, жесткость конфигурации молекулярного скелета и т. п.

Сравнение с обширным опытным материалом, полученным этими методами, подтверждает правильность квантово-механической концепции электронного строения молекул и структуры различных форм их агрегации и ассоциации.

Эффект квантово-механического обмена и делокализации электронов в молекуле не допускает, к сожалению, простого наглядного представления. Данью ограниченности нашей способности воображения служит искусственное разложение строения реального соединения на ряд валентных формул строения, между которыми происходит квантово-механический «резонанс». На самом деле все эти валентные структуры одновременно присутствуют в молекуле с различными удельными весами. Проблема характеристики строения данного соединения сводится, таким образом, в значительной степени к расчету удельного веса возможных для него валентных структур и выяснения, какие из них преобладают.

Рецензируемая книга Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной давно с нетерпением ожидалась широкими кругами химиков и физиков, желающих получить из компетентного источника сведения о современном развитии теоретической химии на квантово-механической основе. С удовлетворением следует отметить, что вышедшая книга превзошла ожидания по полноте и разносторонности трактовки вопросов строения атомов, валентности, природы химической связи и структуры органических и неорганических соединений, чем она выгодно отличается от однотипных зарубежных монографий.

Книга начинается с изложения волновой механики атома водорода и подробного рассмотрения распределения электронов в атомах в связи с принципом Паули, лежащим в основе построения периодической системы элементов (главы I и II). Глава III посвящена квантовой механике локализованной химической связи, происхождение которой разъясняется сначала на простейшей одноэлектронной связи в ионе

H_2^+ . За этим следует изложение теории Гейтлера-Лондона ковалентной связи в молекуле водорода с учетом противоположных спинов пары электронов. Глава IV содержит сжатое изложение вопросов насыщенности и направленности валентностей, гибридизации валентных электронов и формулировку двух родов валентной связи.

Локализация π -электронов и резонанс валентных структур подробно рассматриваются в главах V и VI. Эти главы, написанные достаточно простым языком, с большой пользой прочтает читатель, для которого чтение математического текста предыдущих глав представляло затруднения. Оригинальная трактовка вопроса о резонансе, отличающаяся от трактовки Паулига, заключается в том, что принимается во внимание, наряду с предельными структурами, также «переходная» структура. Среди конкретных примеров мы встречаем в этой главе результаты собственных исследований авторов, например по структуре молекулы нафталина, и др.

Реальность явления делокализации электронов находят убедительное подтверждение и пояснение на обширном экспериментальном материале, приведенном в главах IX, X и XI, содержащих численные данные по межатомным расстояниям, частотам колебаний, дипольным моментам и, наконец, энергиям связей в многоатомных молекулах. Глава VIII, открывающая этот раздел книги, сообщает полезные сведения о самых простых — двуатомных молекулах, полученные главным образом из спектральных данных.

В отличие от монографии Паулига, основывающейся на методе расчета при помощи локализованных пар электронов, рецензируемая книга содержит также изложение метода молекулярных орбит, используемого авторами в качестве основного расчетного аппарата для решения структурных задач. Этот метод в общих чертах рассматривается уже в главе VII, где дается сопоставление и критическая оценка достоинства и недостатков обоих методов. Подробное изложение метода молекулярных орбит имеется в заключительных главах XVII и XVIII, содержащих также подробные математические «рецепты» вычисления молекул, предназначенные для лиц, желающих заниматься применением теории.

Вторая половина книги посвящена проблеме межмолекулярного взаимодействия. В главе XII рассматриваются: ассоциация молекул ван-дер-Вальсовыми (дисперсионными) силами, водородная связь, а также молекулярные соединения через посредство валентных связей. Отдельный параграф этой главы излагает вопрос о вращении атомных групп вокруг соединяющей их связи.

Обширная глава XIII отведена проблеме химической связи кристаллов и различным типам взаимодействия частиц твердого тела. Эту главу, а также главу XIV, посвященную структуре и стереохимии комплексных соединений, с большим интересом прочитают неорганики. Особая глава (XV) посвящена строению борводородов. Раздел книги, посвященный межмолекулярному взаимодействию, заканчивается главой XVI, излагающей теорию взаимодействия атома с двуатомной молекулой и метод расчета Эйринга и Поляны энергии активации химической реакции обмена.

Вся книга изобилует таблицами, числовыми данными, рисунками и представляет собой, кроме того, весьма ценный справочник по молекулярным константам.

Невозможно в краткой рецензии перечислить все многообразие вопросов, излагаемых в книге. Авторы, в сущности, вместили в одну книгу содержание по крайней мере двух книг. В этом богатстве содержания мы видим как достоинство, так и некоторые недостатки книги, призванной быть руководством для лиц, впервые приступающих к изучению проблемы химической связи. Обилие материала вынудило авторов быть лаконичными там, где неискушенный читатель вправе требовать более развернутого изложения. Нам, кроме того, представляется, что без ущерба для основного содержания могли бы быть опущены или сокращены отдельные параграфы, достаточно подробно уже освещенные в учебной литературе, как, например, атом водорода по теории Бора, характеристика спектра двуатомной молекулы, подробное изложение вопроса об орто- и пара-водороде и т. д. Наоборот, хотелось бы видеть более полное изложение таких актуальных вопросов, как водородная связь, ориентирующее влияние заместителей на направление химической реакции и т. п.

В отличие от монографии Паулига книга Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной ставит своей главной целью исчерпывающее изложение математического аппарата теории структуры молекул с критическим обзором границ ее применения.

Физику, желающему ознакомиться с проблемами строения многоатомных молекул, чтение книги Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной доставит большое удовольствие, так как сразу вводит в сущность дела. Научный забор, сохранившийся местами в литературном языке книги, значительно способствует ее привлекательности.

Книга Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной несомненно представляет собой событие и определенный этап в нашей научной и учебной литературе. В интересах широких кругов химиков остается пожелать, чтобы в следующем издании эта книга расшилилась бы на две части, из которых в первой было бы сконцентрировано элементарное введение, изложенное тем блестящим и убедительным стилем, который мы в ней встречаем, а вторая часть — посвящена математической трактовке проблемы.

А. Н. Тереник