

К ВОПРОСУ О СОВРЕМЕННОМ СОСТОЯНИИ ТЕОРИИ
ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ*

Д. Н. Курсанов, М. Г. Гоникберг, В. М. Дубинин,
М. И. Кабачник, Е. Д. Каверзнева, Е. Н. Прилежасва,
Н. Д. Соколов, Р. Х. Фрейдлина (Москва)

Вторая половина XIX века ознаменовалась величайшим событием в истории органической химии — созданием гениальным русским ученым Александром Михайловичем Бутлеровым теории химического строения. С момента ее возникновения и во всем последующем ее развитии эта теория являлась и является незыблемым фундаментом всей органической химии и верным руководством при всех исследованиях химиков-органиков. Создание теории строения привело к исключительно быстрому и мощному расцвету органической химии и неразрывно связанному с ним развитию промышленности органической химии.

Основным содержанием учения Бутлерова является утверждение реальности химического строения молекул, а также того, что химические свойства и взаимные отношения веществ обуславливаются их химическим строением. Бутлеров писал: «Исходя из мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (средства), я называю х и м и ч е с к и м с т р о е н и е м распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу»¹. И далее: «Если попытаться теперь определить химическое строение вещества и если нам удастся выразить его в наших формулах, то эти формулы будут в известной, хотя и неполной, степени настоящими рациональными формулами. В этом смысле для каждого тела возможна лишь одна рациональная формула, и когда будут выведены всеобщие законы, управляющие зависимостью химических свойств тел от химической структуры, такая формула выразит все эти свойства»².

Приведенное выше представление Бутлерова о химическом строении бесспорно утверждает его в качестве действительного и единственного автора теории строения и резко отличается от взглядов Кекуле и Купера, которые видели в структурных формулах лишь реакционные формулы веществ или средство систематики их. Эту мысль Кекуле выразил в следующих словах: «Какую именно из различных рациональных формул употреблять в определенных случаях, — это, по существу, вопрос целесообразности. Обоснование принятия различных рациональных формул для одного и того же вещества не может быть оспорено с точки зрения ныне существующих взглядов. При этом, конечно, следует иметь в виду, что *рациональные формулы являются лишь формулами превращения, а не формулами строения* [подчеркнуто Кекуле (Авторы)], что они явля-

* Доклад Комиссии Института органической химии АН СССР по рассмотрению современного состояния теории химического строения, одобренный Ученым советом ИОХ АН СССР, для опубликования в печати.

Бюро ОХИ АН СССР, признало желательным дальнейшее обсуждение этой проблемы перенести на страницы журналов: Известия АН СССР ОХИ, «Физической химии» и «Общей химии».

ются не чем иным, как выражением для метаморфозы тел, для сравнения различных веществ между собой; что они никоим образом не могут выражать конституцию, т. е. расположение атомов в соответствующих соединениях»³.

Великий Менделеев следующим образом характеризует роль Бутлерова в создании теории строения: «Бутлеров... путем изучения химических превращений стремится проникнуть в самую глубь связей, скрепляющих разнородные элементы в одно целое, признает за каждым из них врожденную способность вступать в известное число соединений, а различные свойства приписывает различному способу связи элементов. Никто не проводил этих мыслей столь последовательно, как он, хотя они и проглядывали ранее. По то или было отрывочное изложение Купера, или слышалось из рядов ученых, не желавших знать про Жерара, как от Кольбе, или высказывалось такими, как Кекуле, которые, не веря никакому теоретическому представлению, смотрели на предмет только со стороны систематики»⁴.

Хорошим способом изображения химической структуры являются структурные формулы, предложенные Купером и ныне принятые в органической химии. Однако было бы совершенно неправильным сводить идею химического строения к способу написания структурных формул. Как видно из приведенных цитат, идея химического строения гораздо шире и глубже, чем выраженные в структурных формулах последовательность и кратность связи атомов в молекуле. Сам Бутлеров не придавал решающего значения способу написания структурных формул, считая, что «дело не в форме, а в сущности, в понятии, в идее»¹.

Однако многие ученые, в том числе, к сожалению, и некоторые советские, не понимают всей глубины бутлеровской идеи химического строения и сводят ее к написанию структурных формул. Для этих ученых, конечно, не ясна ни истинная роль теории строения в развитии органической химии, ни великая роль ее творца — Александра Михайловича Бутлерова.

За девяносто лет существования — от Бутлерова до наших дней — теория строения прошла сложный путь развития. Это развитие совершалось через преодоление многочисленных противоречий, возникавших в процессе исследования органических веществ и их взаимных отношений. Весьма важным противоречием этого рода было несоответствие числа возможных изомеров, предсказанных в то время теорией строения и фактически открытых. В одних случаях число известных изомеров было больше числа, предсказанного теорией, и это привело к возникновению и развитию стереохимии. В других случаях отношения были обратными, и это привело к открытию явления таутомерии. Необходимо отметить, что идея о пространственном расположении атомов в молекулах и идея о равновесной обратимой изомеризации были впервые высказаны также Бутлеровым.

На ранних этапах развития теории строения были сформулированы «закон остатков или радикалов» и «закон типических реакций». Первый из них характеризовал устойчивость, неизменность частей молекул, в частности их углеродного скелета, в химических превращениях. Однако развитие экспериментальных исследований показало всю его относительность. Были открыты многочисленные случаи перегруппировок, противоречащих этому закону, и представление о неизменности радикалов сменилось представлением об их устойчивости и изменчивости — учением о перегруппировках. Выдающаяся роль в развитии учения о перегруппировках принадлежит русским ученым. Здесь должны быть названы А. М. Бутлеров, В. В. Марковников, Е. Е. Вагнер, А. И. Эльтеков, Н. Я. Демьянов, А. Е. Фаворский, Н. М. Кижнер, С. С. Наметкин и другие ученые.

Закон типических реакций требовал, чтобы каждой функциональной группе, каждому структурному элементу молекулы соответствовал определенный, установленный на опыте, комплекс химических свойств. Раз-

вение экспериментальных исследований показало всю относительность и этого закона. Бутлеровым, а затем особенно его выдающимся учеником В. В. Марковниковым было создано учение о взаимном влиянии атомов в молекулах, в котором показывалось, что типические реакции каждой функциональной группы, каждого структурного элемента молекулы не неизменны. Полнота их проявления и специфические особенности зависят от характера всех атомов, входящих в молекулу, даже непосредственно не связанных с данной функциональной группой, от их числа, взаимных отношений и характера связи и т. д., т. е. в конечном счете от химического строения молекулы в целом. Однако природа и механизм взаимного влияния атомов во времена Марковникова не могли быть объяснены, и проблема Марковникова на долгие годы, вплоть до наших дней, осталась ведущей проблемой теоретической органической химии.

Представления о кратных связях, об ароматических свойствах, о сопряженных системах, открытие свободных радикалов и многие другие были крупными событиями в развитии теории строения и в ряде случаев требовали изменения и совершенствования представлений о химическом строении, а иногда и отказа от некоторых прочно укоренившихся и общепринятых теоретических представлений, как, например, от представлений о том, что углерод в органических соединениях всегда только четырехвалентен.

Развиваясь через преодоление противоречий, структурная теория все время опиралась на основные идеи Бутлерова о химическом строении. Замечательные работы выдающихся русских химиков В. В. Марковникова, А. М. Зайцева, М. И. Коновалова, П. Д. Зелинского, Н. Я. Демьянова, П. М. Кижнера, Л. А. Чугасова, А. Е. Фаворского, А. Н. Баха и многих других внесли неоценимый вклад в развитие структурной теории. Теория строения послужила научной основой промышленности органической химии, развитие которой, в свою очередь, оплодотворяло теорию. В процессе своего развития теория строения превратилась в единую и стройную теоретическую систему, охватывавшую всю органическую химию, обладающую непревзойденной силой предсказания как в отношении установления возможных типов химических соединений, числа изомеров, так и в отношении предсказания химических свойств органических веществ. Основанная на опыте и прочно на него опирающаяся теория строения глубоко материалистична и верно отражает объективно существующие диалектические по своей природе законы органической химии.

II

В конце шестидесятих годов прошлого века Дмитрий Иванович Менделеев сделал замечательнейшее в истории наук открытие периодического закона химических элементов. Вместо хаоса неопределенного числа разнородных и независимых химических элементов появилась стройная система, отразившая диалектическое единство их. Все последующее развитие химии и физики прошло под знаком все более и более глубокого проникновения в сущность периодического закона Менделеева. На его основе и на основе открытия электрона (конец XIX в.) была развита теория строения атома и теория валентности. Этот период характеризуется первыми попытками создания электронных представлений в химии. Одними из пионеров этого направления были: Л. В. Писаржевский, Я. И. Михайленко и А. М. Боркенгейм, причем последний наиболее последовательно развил их в применении к органической химии. Дальнейшее развитие электронных представлений в органической химии базировалось на современной теории электровалентной и ковалентной связей; эта теория была физически обоснована квантовой механикой.

Последние три десятилетия характеризуются все более глубоким проникновением физических методов исследования веществ в органическую химию. Нельзя сказать, что химики-органики раньше не пользовались

физическими методами исследования органических веществ. Однако на раннем этапе определение физических свойств в исследованиях химиков носило большей частью вспомогательный характер: преследовались главным образом цели идентификации веществ или подтверждения выводов химического исследования. На новом этапе исследование физическими методами приобретает все большее значение для установления структуры молекул в узком смысле слова, т. е. расположения атомов в пространстве (валентных углов, межатомных расстояний и т. п.), а также для определения полярности как отдельных связей, так и молекулы в целом, частот колебания и многие другие.

Одновременно с проникновением физических методов исследования в органическую химию проникали и новые представления, создавшиеся на основании успехов экспериментальной и теоретической физики XX в. Одним из наиболее важных было представление о валентных электронах, ответственных за осуществление химической связи. В химии было создано и развито представление о ковалентной связи, осуществляемой посредством пары валентных электронов. Это представление было, в свою очередь, заимствовано физиками, и так во взаимном влиянии и проникновении создавалась современная теория химической связи. Оправдалось замечательное предсказание великого Ломоносова, писавшего, что «... сии две науки так соединены между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут»⁵.

Характерной особенностью современного этапа развития теории химического строения является проникновение в нее квантовой физики и квантовой химии, и прежде всего принципа Паули, и представления о корпускулярно-волновой природе электрона, ставших основой современного учения о природе химической связи и строения вещества. Этот этап представляет собой важный шаг в познании тех «всеобщих законов, управляющих зависимостью химических свойств тел от химической структуры», о которых писал Бутлеров.

III

Решения Центрального Комитета ВКП(б) по идеологическим вопросам и сессии ВАСХНИЛ мобилизовали советских ученых на решение задачи критического анализа современного состояния теоретических представлений во всех областях знания и борьбы против чуждых нам реакционных идей буржуазной науки.

Кризис буржуазной науки, связанный с общим кризисом капиталистической системы, сказался и в теоретических представлениях в органической химии, развиваемых буржуазными учеными, и привел к появлению методологически порочных концепций, тормозящих дальнейшее развитие науки.

Для буржуазных ученых-химиков характерны — недооценка, недопонимание и извращение бутлеровской теории строения. Понятие химического строения, установленное Бутлеровым, они подменяют самими структурными формулами. Теория химического строения интерпретируется в чисто формальном, совершенно не бутлеровском духе, а имя Бутлерова как создателя теории строения в большинстве случаев не упоминается вовсе. Это наблюдается почти во всех сочинениях буржуазных ученых по органической химии (книги Мейера и Якобсона, Рихтера-Алшютца, Голлемана, Ю. Шмидта, Каррера, Физеров). Высказывание Хьюккеля в его известной книге «Теоретические основы органической химии» может служить яркой иллюстрацией формальной интерпретации и извращения истинного смысла теории химического строения: «Введение типа метана в смешанные типы привело к представлению о сцеплении одинаковых атомов. Яснее, чем при формулировании типов, это представление было выражено в куперовском способе писания формул, в скором

времени вытеснившим остальные, менее удобные формулы, как, например, Кекуле и Лешмида. По этому способу каждый атом в молекуле имеет число черточек, соответствующее его валентности, и все черточки атомов в молекуле должны сойтись друг с другом и ни одна не должна оставаться свободной. Для наглядности из атомной теории было позаимствовано представление о крючках на атомах. При соединении атомов два крючка сцепляются и изображаются черточками»⁶.

В такой же степени недооценка и формальная трактовка теории химического строения Бутлерова проявляются в сочинениях, посвященных специально проблеме химической связи и строения молекул. Так, в книге Стюарта, называемой «Структура молекул», нет ни слова о бутлеровской теории химического строения. Общим недостатком, указанным выше, страдают и новейшие книги по теории органической химии — Паулинга, Уэланда, Бренча и др. В них также теория строения интерпретируется лишь формально, а имя Бутлерова не упоминается вовсе.

Таким образом, налицо извращение истинного смысла бутлеровской теории строения, подмена материалистического взгляда на химическое строение, как на объективную реальность, формальными схемами, что расчищает дорогу идеалистическим воззрениям. Вместе с тем здесь имеет место тенденциозная фальсификация исторических фактов, сводящаяся к умалению значения русской науки.

Характерными для высказываний буржуазных ученых являются также черты философского прагматизма. Так, у Паулинга мы находим следующее определение химической связи и молекулы: «Мы будем говорить, что между двумя атомами или группами атомов имеется химическая связь, в том случае, если силы, действующие между ними, приводят к образованию агрегата, достаточно стабильного для того, чтобы химик мог рассматривать его как независимое молекулярное образование» (? стр. 15). При таком рассмотрении исчезает объективный критерий реальности молекулы и химической связи. Определение химической связи и молекулы, данное Паулингом, будучи неверным методологически, естественно, при последовательном его развитии приводит к абсурдным следствиям.

В ряде других мест книги Паулинга «удобство» применения той или иной концепции также считается достаточным обоснованием для ее введения в науку (? например, стр. 22).

Основным пороком буржуазной теоретической мысли XX в. в области естествознания является «физический» идеализм и, в частности, математический фетишизм. Реакционные толкования порождаются самим прогрессом науки. Крупный успех естествознания, приближение к таким однородным и простым элементам материи, законы движения которых допускают математическую обработку, порождает забвение материи математиками. «Материя исчезает», остаются одни уравнения. На новой стадии развития и, якобы, по-новому получается старая кантианская идея: разум предписывает законы природе». (В. И. Ленин, том XIV, стр. 294, IV изд.)

В области теоретической химии «физический» идеализм проявился, в частности, в теории резонанса, развитой Паулингом, Уэлландом и некоторыми их последователями. В этой теории, на основе формальной интерпретации одного из возможных методов приближенного расчета молекул, создано представление о якобы существующем физическом явлении — «квантово-механическом резонансе структур», которое затем широко применяют для «объяснения» реальных фактов и отношений. Это делается таким образом, что, приписывая каждому члену суммы, приближенно представляющей волновую функцию ψ (которая описывает состояние молекулы), смысл определенной химической структуры, утверждают, что «резонанс» этих «структур» обуславливает действительное состояние молекулы.

Таким образом, в химию вводится новое представление о так называемых «резонансных структурах». Эти структуры якобы сосуществуют или, как выражаются в теории резонанса, «находятся в суперпозиции» в каждой молекуле. При этом все свойства молекулы и самый факт ее существования обуславливаются характером этих резонансных структур и их суперпозиции. Таким образом, «резонансные структуры» и их резонанс являются главным «открытием» теории резонанса.

Внимательное рассмотрение теории резонанса показывает, что никакого действительного основания для введения в науку представления о «резонансе структур» нет. Это представление связано, как указывалось выше, с определенным способом интерпретации отдельных волновых функций, линейная комбинация которых служит приближенным математическим описанием состояния молекулы. Если пользоваться другими приближенными методами расчета, то «резонансных структур» и «резонанса» вовсе не возникает*.

Из сказанного очевидно бессмысленность основного утверждения теории резонанса о том, что «резонанс» может определять в какой-либо мере свойства молекул. Весь огромный фактический материал органической химии не даст основания ни в одном случае подозревать существование резонансных структур или их резонанса. Таким образом, введение в науку представления о «резонансных структурах» и их «резонанса» не имеет ни экспериментального, ни теоретического обоснования. Это — яркий пример отрыва идеалистической теории от практики.

Необоснованность принципиальных положений теории резонанса сознает, по видимому, и ее автор — Паулинг. Это следует из того, что в своих рассуждениях он стремится подвести под нее хотя бы видимость экспериментального обоснования. Однако, как известно, химия не дает подтверждения основных положений теории резонанса. Поэтому Паулинг выдвигает представление о том, что для обнаружения резонансных структур в настоящее время еще не созданы экспериментальные возможности. В своей книге «Природа химической связи» он пишет: «Трудность исследования бензола и других молекул, в которых имеется электронный резонанс, заключается в создании такого экспериментального метода, который мог бы различить рассматриваемые структуры и мог бы быть проведен достаточно быстро» (7, стр. 413). Эта цитата показывает, что в представлении Паулинга резонансные структуры и резонанс объективно существуют. На самом же деле ни отдельных резонирующих структур, ни их резонанса в молекуле нет. Совершенно ясно, что поставленная Паулингом задача поисков резонансных структур является бессмысленной.

Из сказанного следует, что фиктивны и те понятия, которые вводятся в науку на основании представления о резонансе структур, как о физическом явлении. К таким понятиям относится, например, «энергия резонанса», как некоторая специфическая энергия, имеющая своим источником «квантово-механический резонанс структур». Экспериментально устанавливаемую величину отклонения энергии образования многих органических соединений от аддитивной схемы Паулинг отождествляет с энергией «квантово-механического резонанса». В действительности же эти отклонения от аддитивности, разумеется, никак не могут быть обусловлены несуществующим резонансом структур.

Особенности реакционной способности химических соединений также «объясняются» теорией резонанса наличием в молекуле резонансных структур. Основной целью своей теории Паулинг провозглашает стремление вывести свойства реальной молекулы из «свойств» этих струк-

* Мы не рассматриваем здесь вопроса о том, имеют ли вообще физический смысл, и какой именно, отдельные слагаемые функции ψ . Этот вопрос в настоящее время обсуждается в нашей литературе (см., например, статью Н. Д. Соколова⁹).

тур. Так, например, он пишет (7, стр. 45): «Если возникает вопрос о свойствах ковалентной связи с частично ионным характером, то для ответа необходимо рассмотреть соответствующие резонансные структуры». На стр. 216: «С новой точки зрения явление сопряжения обусловлено резонансом между обычной структурой и некоторыми структурами, содержащими на одну двойную связь меньше»...; на стр. 133: «На основании представления о резонансе молекулы бензола между двумя структурами Кекуле можно предсказать стереохимические свойства молекулы бензола». Можно бы было привести еще много других примеров подобного рода как из книги Паулинга, так и из книг его учеников и последователей. Во всех этих книгах, «резонанс»... «обуславливает», «объясняет», «вызывает» и т. п. те или иные свойства молекул органических веществ.

Таким образом, Паулинг и его последователи подменяют реальную молекулу набором резонансных структур, а действительные факторы, определяющие свойства молекул, — несуществующим резонансом этих структур. Для иностранных авторов книг по теории резонанса, в особенности для Уэланда⁹, характерны идеалистические махистские взгляды: рассмотрение резонанса, как «умозрительной концепции», а затем установление «влияния» этого резонанса (т. е. концепции) на свойства молекул (стр. 49). Как известно, такие взгляды довольно широко распространены среди буржуазных ученых.

Теория резонанса, несомненно, является тормозом дальнейшего развития учения о химическом строении, поскольку она покоится на методологически порочном основании. Последовательное пользование теорией резонанса приводит к псевдонаучным выводам, создавая видимость «научного» объяснения там, где по существу никакого объяснения не дается. Теория резонанса, таким образом, мешает созданию более общей и количественной теории органической химии. Этот вывод ни в коей мере не опровергается тем, что многие важные правильные выводы, вошедшие в современную теоретическую органическую химию, были сформулированы вначале на языке теории резонанса. Совершенно ошибочно мнение, по которому все квантово-механические расчеты молекул являются прерогативой теории резонанса. В действительности, теории резонанса принадлежит лишь неправильная интерпретация этих расчетов.

Теория резонанса вследствие своей иллюзорной способности «объяснения» многих фактов, непонятных для химика-органика, получила, большое распространение. На ее позиции стоит, в частности, Х. Ингольд, который разделяет практически полностью взгляды Паулинга. Следует отметить в связи с этим, что Ингольд еще до появления теории резонанса Паулинга, пытаясь объяснить мезомерный эффект (явление мезомерии, см. разд. IV настоящей статьи), считал необходимым найти для него некий особый квантово-механический источник энергии, называемый им «энергией возмущения», представление о которой фактически совпадает с представлением об «энергии резонанса». Ингольд пишет: «Таким образом специфический и исключительный источник энергии, необходимый для определения независимости мезомерного влияния, отождествляется с энергией «возмущения», зависящей от вырождения». И далее: «Теория электронного вырождения в конъюгированных системах получила самостоятельное развитие в трудах Паулинга... Паулингу удалось развить метод обработки, дающий возможность сравнительного принципиального подсчета энергий возмущения конъюгированных ненасыщенных углеводородов. Описываемому явлению Паулинг дает название «резонанса»¹⁰.

Таким образом, объяснение, даваемое Ингольдом явлению мезомерии, совпадает с представлением Паулинга о резонансе. Это же следует сказать и об Эйстерте,¹¹ Уэланде⁹ (стр. 12—17) и многих других, использующих термин «мезомерия» в том же смысле.

Итак, мы видим, что в теоретических представлениях, развиваемых буржуазными учеными в области органической химии, получили широкое

распространение антинаучные идеалистические взгляды. Химическая буржуазная литература засорена книгами, извращающими теорию химического строения А. М. Бутлерова и направляющими дальнейшее ее развитие по ложному пути.

К сожалению, порочные концепции буржуазной науки оказали влияние и на некоторых советских ученых. Прежде всего это выражается в недооценке и недопонимании истинного содержания бутлеровской теории строения. Так, в предисловии к книге Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной «Химическая связь и строение молекул» написано: «Вместо формальной структурной теории XIX в. и примитивных электростатических представлений начала XX в. мы располагаем гораздо более совершенной физической теорией, которая может служить отправной точкой для дальнейшего успешного развития учения о химической связи и строении молекул»¹². И далее, на стр. 56: «Идеи структурной теории крайне просты. Стоит приписать водороду одну валентную черточку, кислороду — две, азоту — три и углероду — четыре, чтобы уложить в эту схему почти весь опытный материал органической химии».

Подобное изложение теории строения не имеет ничего общего с истинным ее содержанием. Это и неудивительно: в цитированной книге ни разу не упоминается имя Бутлерова. Со стороны советских ученых такое извращение существа теории строения и замалчивание имени ее творца — совершенно недопустимо.

Следует также отметить, что некоторые советские ученые воспроизводят в своих высказываниях порочную систему взглядов авторов теории резонанса. Книга Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной «Химическая связь и строение молекул» может служить примером и в этом отношении.

В ряде мест этой книги авторы правильно указывают, что резонансные структуры в действительности не существуют в молекулах. Они пишут, на стр. 73: «Реальное облако в молекуле, конечно, одно, и разложение его на три структуры это не что иное, как аппеляция к более простым образам». Однако на стр. 105 авторы пишут: «Следовательно, обе структуры сосуществуют в каждой молекуле. При суперпозиции разных структур возникает переходная структура, которая, как и в молекуле водорода, играет существенную роль, обуславливая понижение энергии, т. е. стабилизацию системы». Таким образом, здесь авторы рассматривают «резонанс структур» как физическое явление. Число таких примеров в книге Сыркина и Дяткиной весьма велико и свидетельствует о некритическом подходе названных авторов к теории резонанса и их непоследовательности и противоречивости в трактовке важнейших вопросов теории химии. Вместе с тем весь дух книги проникнут идеями теории резонанса. Эта теория преподносится в книге как последнее слово науки, как теория, призванная разрешить почти все нерешенные проблемы органической химии.

Логическим следствием ошибочной позиции авторов является то, что они еще более усугубляют пороки теории резонанса, проводя «учет и выделение переходной структуры», которую Паулинг «оставлял без внимания» (стр. 248). Единственное основание для введения представления о переходной структуре заключается в том, что при возведении в квадрат двучлена $(\psi_a + \psi_b)$ появляется член $2\psi_a\psi_b$.

Книга Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной «Химическая связь и строение молекул», несмотря на глубокую ее ошибочность, была допущена в качестве учебного пособия для химических вузов и тем самым способствовала распространению порочной идеалистической теории резонанса среди работников в области химии.

Аналогичные ошибки содержатся также и в книге А. И. Киприянова «Электронная теория в органической химии». Он пишет: «Используя понятие о резонансе в сложных молекулах и о его стабилизирующем действии, удалось, по крайней мере качественно, объяснить непонятные ранее

свойства неопределенных и ароматических соединений» (13, стр. 24). Рассмотрение резонанса структур как явления и утверждение реальности существования резонансных структур проводится А. И. Киришиным во всей его книге. Так, на стр. 58: «Водородная связь усиливается резонансом структур...»; на стр. 85: «Они (кислотные свойства фенола. — *Авторы.*) предопределены характером резонансных структур недиссоциированного фенола...» и т. д.

В качестве еще одного примера не критического отношения к теории резонанса и теоретической не последовательности можно привести два высказывания М. В. Волькенштейна. Одно (верное) на стр. 57 и 58 его книги¹⁴: «В действительности, конечно, никакого резонанса нет, электроны в молекулах находятся в некоторых вполне определенных состояниях, которые можно в принципе установить, не касаясь состояния свободных атомов и ничего не говоря о чисто умозрительных состояниях ψ_i и ψ_n и соответствующих им энергиях ϵ_i и ϵ_n ». Второе высказывание (неверное) на стр. 106: «... действительное состояние молекулы представляет собой наложение отдельных структур, подобно тому как состояние отдельной связи представляет собой наложение гомеоплярной и ионной связей».

Можно привести еще ряд ошибочных высказываний других советских авторов; в этих высказываниях резонанс структур рассматривается как специфическое квантово-механическое явление. Отметим, в частности, что в серии работ С. И. Лурье, опубликованных в последние годы в Журнале общей химии под общим названием «Исследование в области применения теории резонанса в химии органических соединений»¹⁵, порочное представление о резонансе структур, как о физическом явлении, дополнено совершенно произвольными рассуждениями о механизме химических превращений.

Следует отметить, что научная общественность Института органической химии Академии Наук СССР не уделила внимания своевременному вскрытию пороков теории резонанса. Более того, ряд работников ИОХ АН СССР (в том числе и некоторые из авторов настоящей статьи) некритически восприняли теорию резонанса и пользовались ею в отдельных своих прежних работах. Сюда следует отнести, в частности, использование теории резонанса для объяснения свойств квазикомплексных соединений (А. Н. Песмеянов, Р. Х. Фрейдлипа¹⁶), металлоорганических соединений антрацена (Б. М. Михайлов¹⁷), ароматических эфиров (Д. Н. Курсанов¹⁸), для объяснения особенностей спектров комбинационного рассеяния этиловых производных (Е. Н. Прилежасва¹⁹), а также некритическое отношение к теории резонанса в курсе лекций, прочитанных аспирантам ИОХ М. И. Кабачником и в его обзоре в журнале «Успехи химии»²⁰ *.

Работа над настоящей статьей во многом способствовала авторам ее в критическом пересмотре своих взглядов по вопросу о теории резонанса и уточнении и углублении представлений по всем другим вопросам, затронутым в настоящей статье. Те из авторов, в работах которых ранее были допущены ошибки и неточности в этих вопросах, считают своим долгом исправление их в последующих публикациях.

До недавнего времени критика теории резонанса со стороны советских ученых не вскрывала основных методологических пороков этой теории. Выступления отдельных химиков против теории резонанса либо были направлены против частных ошибок этой теории (В. Н. Уфимцев), либо были сделаны с неправильных позиций (Г. В. Челинцев). Все же эти выступления сыграли известную положительную роль тем, что способство-

* В этой статье Редакция поместила примечание, ошибочность и необоснованность которого были признаны в выступлении ответственного редактора от ее имени на дискуссии в ИОХ АН СССР от 7 февраля 1950 г. Редакция.

вали привлечению внимания советской научной общественности к необходимости критического анализа теории резонанса *.

Точка зрения Г. В. Челинцева на теорию резонанса выражена в его книге ²¹. В этой книге автор правильно критикует определение понятия химической связи и понятия молекулы, данное Паулингом. Однако основной методологический порок теории резонанса — «физический» идеализм (см. выше) — в книге Челинцева не вскрыт.

Существенно отметить, что Г. В. Челинцев неправильно отождествляет теорию резонанса со всей современной теорией химического строения; поэтому критика теории резонанса, данная Г. В. Челинцевым, по существу, в значительной мере направлена не против этой теории, а против всего современного учения о химическом строении. Между тем, применение волновой механики и внедрение этих представлений в теоретическую химию явилось дальнейшим развитием и конкретизацией учения Бутлерова (см. стр. 543). Одним из основных пунктов критики теории резонанса со стороны Г. В. Челинцева является отрицание возможности делокализации связей **. Такая позиция находится в противоречии с твердо установленными экспериментальными фактами и уводит в сторону от действительной критики теории резонанса.

Естественно, что познание природы химической связи требует приложения и учета всех данных, полученных современной химией и физикой. Одной из попыток построения новой теории химической связи без учета этих данных является предложенная Г. В. Челинцевым «Новая структурная теория». Челинцев «просто» постулирует в весьма туманной форме, что существуют только два типа химических связей — «орбитные» и «контактные», и при помощи одного этого нововведения пытается объяснить все явления и закономерности органической химии. Один из постулатов его теории гласит, что в любой многоатомной молекуле каждая пара валентных электронов «локализована» в пределах либо одного атома («контактная связь»), либо самое большее двух атомов («орбитная связь»), т. е. каждая пара электронов движется по определенной одно- или двухэлектронной орбите независимо от других электронов. Однако такая локализация электронов на определенных «орбитах», разумеется, несовместима с их волновыми свойствами.

Естественно, что теория, построенная на неправильных основных положениях, приходит в противоречие с экспериментальными фактами. Так, например, предлагаемая Г. В. Челинцевым «контактная формула» бензола не соответствует данным о наличии центра симметрии в молекуле бензола и равноценности атомов углерода в этой молекуле. Равным образом, по Г. В. Челинцеву, получается, что молекулы этилена, бутадиена, нафталина, антрацена, фенантрена должны обладать дипольным моментом, чего в действительности нет. Число примеров несоответствия «новой структурной теории» с общеизвестными фактами легко может быть умножено. Ряд советских химиков неоднократно указывали Г. В. Челинцеву эти и многие другие неустраиваемые противоречия его постулатов и следствий из них с основными фактами физики и химии. Характерно, что даже сам автор не применяет «новую структурную теорию» в своих работах. Эта теория должна быть отвергнута.

Таким образом, до недавнего времени со стороны советских химиков-органиков не было дано правильной острой партийной критики идеалистических концепций буржуазных ученых в области теории органической химии. Развертывание такой критики на основе марксистско-ленинской

* После обсуждения настоящей статьи на заседаниях Ученого Совета Института органической химии АН СССР 3—7 февраля 1950 г. в печати появились статьи В. М. Татевского и М. И. Шахпаронова; О. А. Реутова и В. М. Татевского ²³, на рассмотрении которых мы здесь не останавливаемся.

** О делокализации связей см. раздел IV.

методологии с использованием всех достижений современной химической науки постоянно необходимо.

IV

Одной из важнейших проблем теоретической органической химии является проблема взаимного влияния атомов в молекулах. Еще в 1861 году А. М. Бутлеров, формулируя основные положения теории строения, указывал, что представление о химическом строении включает взаимное влияние всех атомов, входящих в состав молекулы (см. раздел I).

Выдающемуся ученику Бутлерова В. В. Марковникову принадлежит заслуга дальнейшего развития учения о взаимном влиянии атомов. Марковников показал исключительную важность этой проблемы. В 1869 г. в своей знаменитой диссертации «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях»²² Марковников писал: «Вопрос о влиянии элементарных атомов на направление химических реакций сложного тела принадлежит к числу самых животрепещущих вопросов современной химии и, как уже заметно, овладевает более и более вниманием химиков. Он должен был естественно возникнуть, коль скоро большинством было усвоено учение о химическом строении, и является непосредственным продолжением и дальнейшим развитием этого учения».

Как и Бутлеров, В. В. Марковников указывает, что «характер элементов в соединениях обуславливается не только элементами, связанными с ними непосредственно, но также и теми, которые удерживаются с ними в одной химической системе только посредством какого-либо многоатомного элемента»²². Руководствуясь представлением о взаимном влиянии атомов, Марковников изучил разнообразные реакции замещения, присоединения и отщепления и обобщил полученный экспериментальный материал в знаменитых «Правилах», посвящих его имя. Марковников понимал свои «Правила» не как изолированные закономерности органической химии, а как частные проявления общего закона, открытие которого он предвидел. «Приобретая некоторый запас фактов, мы получаем возможность обобщить и предопределить ход реакций для известного ограниченного круга соединений. Но настанет время, когда эти обобщения сольются в один общий закон, и теперешнее, более или менее всесторонне эмпирическое, направление наших исследований замесится — основанным на строго определенных законах превращения веществ».

В последующем развитии органической химии были найдены многочисленные закономерности взаимного влияния атомов и групп атомов в молекулах, выраженные в известных сюда относящихся правилах органической химии, например в правилах ориентации в реакциях замещения и присоединения. Это потребовало дальнейшего развития и углубления теории химического строения. Здесь необходимо отметить представления М. А. Ильинского²³ о возможности расщепления валентности, Л. А. Чугасва²⁴ — о природе комплексных соединений и их аналогии с органическими соединениями, А. М. Беркенгейма²⁵ — об электронном строении органических веществ и многие другие.

В 1913 г., изучая проблему цветности, В. А. Измайльский²⁶ столкнулся с фактами такого рода взаимного влияния атомов в молекулах некоторых органических красителей, когда химическое строение этих красителей не удавалось выразить однозначно обычной структурной формулой. Вместе с тем было совершенно ясно, что исследуемые красители являются вполне индивидуальными веществами и, следовательно, имеют вполне определенное химическое строение.

Два первых десятилетия XX в. в органической химии характеризуются накоплением значительного числа фактов, когда взаимное влияние атомов носит такой характер, что действительное строение вещества не удалось достаточно точно описать обычной структурной формулой. Особенно богатой примерами такого рода оказалась область ароматических

соединений и соединений с сопряженными связями. При изучении структуры этих соединений были сделаны дальнейшие шаги по пути проникновения в сущность и механизм явлений взаимного влияния атомов.

Этот же период характеризуется проникновением электронных представлений в органическую химию. Первоначальной задачей электронной теории в органической химии явилась электронная интерпретация химических связей и структурных формул. Уже этот этап ознаменовался новыми важными достижениями: открытием роли электронных пар в образовании различных форм ковалентной связи, установлении природы семиполярной связи, объяснением полярности ковалентных связей и многих других. Следующим этапом явилась попытка электронной интерпретации природы и механизма взаимного влияния атомов и групп атомов в молекулах и начало построения теории реакционной способности. При этом в основу электронной интерпретации природы и механизма взаимного влияния атомов в молекулах было положено представление об электронных смещениях. Это последнее определялось положением элементов, входящих в состав молекул, в периодической системе Менделеева. Следуя Марковникову, влияние любого атома в молекуле оценивалось путем сравнения свойств данного вещества с другим, в молекуле которого место рассматриваемого атома занято водородом. Разные типы и механизмы взаимного влияния атомов в молекулах были систематизированы. Современное состояние этого вопроса представляется авторам следующим образом.

Взаимное влияние атомов в молекуле может распространяться по цепи атомов, по крайней мере, двумя способами. Один из них, называемый индукционным механизмом, характерен для σ -связей. В этом случае заметное влияние двух атомов, непосредственно друг с другом не связанных, быстро ослабевает с увеличением числа атомов, находящихся между ними. Можно считать, что это явление обусловлено способностью электронного облака σ -связи деформироваться (сместаться) в результате появления в молекуле новых заместителей или новых структурных элементов, или же — действия на молекулу внешнего поля.

Другой способ распространения взаимного влияния атомов характерен для группировок с π -связями, особенно — с сопряженными; его называют «таутомерным механизмом». «Таутомерные» влияния, в отличие от индукционных, распространяются на всю длину сопряженной цепи. Можно считать, что это явление обусловлено способностью электронного облака π -связей деформироваться в значительно большей степени, чем — σ -связей, в результате чего система сопряженных π -связей характеризуется более или менее далеко идущим выравниванием плотности π -электронов вдоль всей цепи сопряжения и повышенной поляризуемостью системы.

Наряду с этим можно считать установленным, что оба механизма могут осуществляться как в молекуле, не реагирующей (так называемые «статические эффекты»), так и в момент химической реакции («динамические эффекты»). В последнем случае направление и величина смещения электронной плотности определяются не только химическим строением рассматриваемой молекулы, но и характером атакующего реагента.

Сказанное выше представляет собой лишь весьма общую постановку вопроса. Разработка теории взаимного влияния атомов в молекуле должна явиться предметом интенсивной совместной работы советских химиков и физиков. Особое внимание в этой области должно быть уделено тому, чтобы выкорчевать остатки влияния теории резонанса.

Распределение электронной плотности в реагирующей молекуле было названо в химической литературе состоянием поляризации (поляризованностью), причем до настоящего времени дается лишь качественное описание распределения электронной плотности. Способность молекулы к перераспределению электронной плотности под влиянием внешнего поля или под воздействием атакующей молекулы в момент химической реакции получила в химической литературе название поляризуемости.

Успехи, достигнутые в исследовании взаимного влияния атомов, позволили составить более полное представление о химическом строении тех веществ, строение которых плохо передавалось при помощи обычных структурных формул. Это относится, в первую очередь, к ароматическим соединениям и к соединениям с сопряженными связями. Оказалось, что в молекулах с сопряженными связями распределение плотности электронного облака таково, что оно не соответствует распределению плотности при наличии изолированных простых и кратных связей. Это явление было не вполне удачно названо «делокализацией связей». В некоторых случаях (высшие полиены, нафталин и др.) оно приводит к значительной степени выравниваемости связей. В предельном случае (бензол) все связи C—C и валентные состояния всех атомов углерода полностью тождественны.

Эти особенности химического строения проявляются, в частности, в том, что вещества, имеющие сопряженные системы связей или ароматические ядра, характеризуются большими теплотами образования, чем это следовало бы по аддитивной схеме, а также специфическими отклонениями в ряде других физических констант. Эти же особенности химического строения весьма ярко выражены в химических свойствах, например в специфических свойствах ароматических соединений. Замечательным свойством сопряженных систем является двойственная реакционная способность не склонных к таутомерии веществ и явление перенесения реакционного центра по цепи сопряжения.

Дальнейшим развитием представлений о взаимном влиянии атомов в органических соединениях является разрабатываемое советскими химиками представление о явлении сопряжения простых (σ) связей, а также простых связей с кратными связями.

Первая систематика электронных смещений была предложена в начале тридцатых годов Ингольдом, который подразделил их на следующие «эффекты»: индуктивный (индукционный статический), мезомерный (таутомерный статический), индуктомерный (индукционный динамический) и электромерный (таутомерный динамический). Проявление мезомерного эффекта получило в химической литературе название мезомерии.

Выше было указано, что объяснение сущности явления мезомерии в работах Ингольда, Эйстерта, Уэланда и многих других совпадает с представлением Паулинга о резонансе. Из изложенного ясно, что проявление мезомерного эффекта как одну из форм взаимного влияния атомов в молекулах никак нельзя приравнивать к несуществующему резонансу структур.

Авторам представляется, что сам термин «мезомерия», толкование которого в духе теории резонанса приобрело широкое распространение, было бы целесообразно заменить другим, не опороченным связью с резонансом структур и более точным.

Следует также отметить, что в представлении химиков термин «мезомерия» обычно связывается с промежуточным характером строения. Это надо понимать следующим образом. Фактически, когда химик-органик сталкивается с явлением взаимного влияния атомов и групп атомов, проявляющемся в характерных химических и физических свойствах, он закономерно сравнивает свойства атомов и групп атомов в данном соединении со свойствами тех же атомов и тех же групп в других структурно-родственных соединениях. На основании различия в этих свойствах делается заключение о том, что распределение электронной плотности в рассматриваемых группах атомов является промежуточным по отношению к распределению электронной плотности в тех же группах в соединениях, использованных для сравнения.

Так, например, в молекуле нитробензола свойства нитрогруппы отличаются, с одной стороны, от свойств нитрогруппы алифатических нитросоединений, а с другой стороны — и от свойств нитрогруппы в ионе *p*-нитрофенола. В свою очередь, бензольное кольцо нитробензола отличается по своим свойствам от бензольного кольца бензола и от бензольного кольца

аниона *p*-нитрофенола (хиноидный тип). Именно в этом смысле можно говорить о промежуточном характере строения рассматриваемой группы атомов. Однако такое представление, в действительности используемое химиками органиками и высказанное А. Н. Несмеяновым²⁹, резко отличается от представления о промежуточном характере химического строения, развиваемого Аридом²⁷, Ингольдом¹⁰, Уэландом⁹ и др., сравнивающими реальную молекулу с фиктивными «предельными», «невозмущенными» и т. д. (по существу — «резонансными») структурами.

Систематика Ингольда (и Робинсона) сыграла известную положительную роль для начала построения современной электронной теории реакционной способности органических соединений. Однако объяснения эффектов, данные представителями английской химической школы (в том числе Ингольдом), были связаны с методологически порочными представлениями, охарактеризованными выше, и не могли дать правильного понимания явления взаимного влияния атомов в молекуле.

Следует отметить, что и дополненная представлением о сопряжении двойной связи с ординарной С—Н связью систематика Ингольда является все же совершенно недостаточной, так как далеко не охватывает многообразия проявления взаимного влияния атомов в молекулах. В частности в эту систематику не укладывается вся химия свободных радикалов и все гомолитические реакции (реакции, сопровождающиеся расщеплением электронных пар).

В силу того что термины электронной теории в широких кругах химиков-органиков приобрели различные толкования, при критическом рассмотрении литературы за последние 10—15 лет следует обращать особое внимание на разграничение правильных положений, базирующихся на опытных материалах и на представлении о взаимном влиянии атомов и других теоретически правильных положений, от неправильных толкований с позиций теории резонанса.

Выше было указано, что обычные структурные формулы не выражают во всех случаях достаточно хорошо химического строения веществ в его глубоком бутлеровском понимании. В частности, в самих по себе структурных формулах не отражено взаимное влияние атомов в молекуле, в особенности — непосредственно не связанных друг с другом. В настоящее время не существует достаточно удовлетворительного способа изображения молекулы, отражающего влияние атомов, и тем более — строения активированных комплексов. Предложены два способа: оснащение обычных структурных формул стрелками, указывающими направления электронных смещений, и пользование набором структурных формул. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки. Главным недостатком первого из них является ограниченность его описательных возможностей. Главным недостатком второго является то, что пользование им может создать ошибочное представление о многоструктурности молекулы, в то время как в действительности молекула имеет одно вполне определенное строение. Указанное обстоятельство требует соответствующей осторожности при пользовании в дальнейшем этим способом описания.

Следует особо подчеркнуть необходимость создания единого способа изображения строения молекул, отражающего взаимное влияние атомов и наилучшим образом отвечающего объективной действительности.

К тому времени, когда электронные представления в органической химии до некоторой степени сформировались, относится появление квантовой механики и ее приложение к разрешению проблем химии. Была дана физическая интерпретация периодического закона Д. И. Менделеева, а также валентности элементов. Была создана квантово-механическая теория ковалентной химической связи; получило объяснение замечательное свойство ковалентной химической связи — ее насыщенность. Подтвердилось развитие ранее химиками представление о связующих парах электронов. Квантовая механика позволила дать качественную

трактовку стереохимии атомов элементов в их различных валентных состояниях, а также направленности валентности.

Квантовая механика, несмотря на приближенный характер применяемых в ней расчетов, показала, что представление о делокализации связей в ароматических и сопряженных системах, выработанное ранее химиками на основании данных эксперимента, находится в согласии с основными принципами современной физики. Необходимо также отметить основание теории переходного состояния (активированного комплекса) в химических реакциях (теория абсолютных скоростей реакций), качественные выводы которой нашли применение в органической химии.

Следует подчеркнуть, что большинство приближенных расчетов молекул органических веществ, сделанных тем или иным законным с точки зрения квантовой механики путем, характеризует с количественной стороны химическое строение этих молекул с учетом взаимного влияния атомов в них. Несмотря на приближенный характер этих расчетов, они могут играть положительную роль в теоретической органической химии.

Теория химического строения А. М. Бутлерова, обогащенная достижениями квантовой физики, дала возможность на современном этапе ее развития подойти к разрешению ряда весьма трудных и важных проблем органической химии. Дана удовлетворительная трактовка ароматических карбо- и гетероциклических соединений. На основе представлений о нуклеофильных, электрофильных и радикальных реагентах была заложена основа теории реакционной способности органических соединений. Положено основание теории замещения в бензольном кольце. Найдено качественное объяснение закономерностей Марковникова, выражающихся в Правилах Марковникова и исключениях из них правила Зайцева, Красуского... Получило качественное объяснение явление подвижности водорода и других атомов в органических соединениях в зависимости от природы заместителей и структурных факторов. Также получила качественное объяснение зависимость между плоскостным строением ароматических и сопряженных систем и их особыми свойствами, например объяснено различие химических свойств бензола и циклооктатетраена. Предсказаны и найдены новые типы пространственных затруднений (выключение взаимного влияния заместителей в бензольном кольце при выведении их из плоскости бензольного кольца). Достигнуто более глубокое проникновение в зависимость между рядом физических свойств и химическим строением веществ.

Вместе с тем теоретическая органическая химия на настоящем этапе ее развития далеко еще не охватывает многих известных отношений и фактов. Современная электронная теория носит еще в основном качественный характер, ограничивающий ее применение в тех случаях, когда количественная сторона вопроса является решающей. Многие из закономерностей, экспериментально установленные для насыщенных соединений, не нашли своего объяснения в этой теории. Теория реакционной способности, созданная на основании разделения реагентов на нуклеофильные, электрофильные и радикальные, еще во многом недостаточна. Вопросы, связанные со строением активированного комплекса (переходного состояния при химических реакциях), едва только начаты разработкой. Вопрос о теоретическом объяснении влияния среды на реакционную способность органических соединений также находится в самой начальной стадии разрешения.

Советские химики внесли фундаментальный вклад в развитие теории химического строения. Исследования Н. Д. Зелинского и его учеников, особенно в области органического катализа, химии углеводов и их контактных превращений и в других областях, А. Е. Фаворского и его учеников — в области химии апетилена и его производных, С. В. Лебедева в изучении процессов полимеризации, А. П. Баха — в области биохимии, П. П. Шорыгина — в области химии высокомолекулярных и металлоорга-

нических соединений, Л. А. Чугасва — в области химии комплексных соединений и химии терпенов, Н. Я. Демьянова и Н. М. Кижнера — в области алициклических соединений, А. П. Орехова — в области химии алкалоидов, А. Е. Порай-Кошица — в области красителей и многих других представляют собой гордость советской органической химии и мировой химической науки.

Высокие традиции русской органической химии в наши дни с честью продолжают многотысячная армия советских химиков-органиков.

Задачей советских химиков в области теории органической химии является дальнейшее развитие и совершенствование бутлеровской теории химического строения в направлении преодоления недостатков современной электронной теории и создания более общей и количественной электронной теории органической химии. Важной задачей здесь является общее решение проблемы Марковникова, решение проблемы взаимной связи между химическим строением и физическими свойствами органических веществ, построение более совершенной теории химических реакций органических соединений.

Задачей советских химиков в области теории органической химии является обобщение обширного опыта советской промышленности органической химии и всех отраслей практики, обслуживаемых органической химией, и всемерное использование достижений теории для решения практических задач строительства коммунизма в нашей стране.

Нет сомнения в том, что советские химики, воспитанные на великих традициях русской химической науки, созданных Ломоносовым, Бутлеровым и Менделеевым, вооруженные марксистско-ленинским мировоззрением и руководимые великой партией Ленина — Сталина, сумеют успешно выполнить стоящие перед ними задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров, Z. chem. Pharm., 1864, 4, 549.—2. См¹.—3. Kekulé, Lehrbuch d. org. Chemie, 1861, 157.—4. Д. И. Менделеев — О Бутлерове, 1868—цит. по В. Е. Тищенко, 1929, ЖРФХО, 61, 649.—5. М. В. Ломоносов, цит. по Б. И. Мещуткину «Важнейшие этапы в развитии химии за последние полтора столетия», изд. АН СССР, 1933, 78.—6. Хюккель, Теоретические основы органической химии, изд. 2-е, ОНТИ, 1935, т. 1, стр. 17—18.—7. Паулинг, Природа химической связи, ГИТИ, 1946.—8. Н. Д. Соколов, Усп. хим., 1949, 18, 697.—9. Дж. Уэлланд, Теория резонанса и ее применение в органической химии, ИЛ, 1948, Москва.
10. Х. Ингольд, Принципы электронной теории органических реакций — Статьи в сборнике под ред. В. С. Малиновского, Химтеоретизд. 1936, М.—Л.
11. В. Эйстерт Усп. хим., 1940, 9, 797.—12. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946.—13. Н. И. Киприянов, Электронная теория в органической химии, изд. АН СССР, Киев, 1949.—14. М. В. Волькепштейн, Строение молекул, изд. АН СССР, 1947.—15. С. И. Лурье, ЖОХ, 1946, 16, 145.—16. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и др., Химия квазикомплексных металлоорганических соединений и явления таутомерии. Юбилейный сборник АН СССР, изд. АН СССР, 1947, стр. 658. Р. Х. Фрейдлина Диссертация. «Исследование строения продуктов присоединения солей ртути к соединениям, содержащим кратные углеродуглеродные связи». Москва, 1946.—17. Б. М. Михайлов, Диссертация. «Исследование в области антрацена и 12-бензантрацена», Москва, 1947.
18. Д. М. Курсанов с сотр., ДАН, 1949, 15, № 6, 847.—19. Е. Н. Прилежасва, Я. К. Сыркин, М. В. Волькепштейн, ЖФХ, 1940, 14, 1938.
20. М. Н. Кабачник, Усп. хим., 1948, 17, 96.—21. Г. В. Челинцев, Очерки по теории органической химии, Госхимиздат, 1949.—22. В. В. Марковников «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях», Москва 1869.—23. М. А. Ильинский, Жизнь, труды и изобретения изд. АН СССР, 1938; ЖРХО, 1897, 39, 316.—24. Л. А. Чугасва, Исследования в области комплексных соединений, Москва 1906.—25. А. М. Беркенгейм, Основы электронной химии органических соединений, Москва, 1917.—26. В. А. Измаильский, Диссертация, 1913; ЖРХО, 1915, 47, 100.—27. F. A. Gndt и сотр. Ber., 1924, 57, 1903.—28. В. М. Татевский, М. И. Шахпаронов, Вопросы философии, 1949, в. 3; О. А. Реутов, там же; В. М. Татевский, ЖФХ, 1950, 24, 597.—29. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, в. 4.