ДИСКУССИЯ

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Д. Н. Шигорин

«Теория резонанса», как и прежние формалистические, метафизические теории, отрицает качественные изменения в природе связей, групп при переходе от одной молекулы к другой. Эта «теория» все изменения в молекулах сводит к количественным изменениям в соотношении «весов» «резонирующих структур» с неизменными связями, группами. Например, качественные особенности связей в бензоле, неравноценность связей в нафталине, антрацене и других соединениях «теория резонанса» «объясняла» «суперпозицией структур» с неизменными ординарными и двойными связями типа этана и этилена.

Такое представление ничего общего не имеет с теорией химического строения А. М. Бутлерова и противоречит корпускулярноволновой природе электронов.

Во многих работах советских ученых была показана научная и методологическая несостоятельность «теории резонанса». После того как «теория резонанса» была осуждена, многие исследователи пытались найти другой подход к решению вопросов. Появились новые представления: «делокализация π-связей»; «дробление связей», «сопряжение связей», якобы не имеющие ничего общего с «теорией резонанса». В дальнейшем будет показано, что эти новые представления содержат известные пороки «теории резонанса».

О некоторых причинах, породивших несостоятельные представления в теоретической химии

Одной из причин, способствовавших появлению несостоятельных представлений в теоретической химии, является забвение теории химического строения А. М. Бутлерова, заложившей основы современной материалистической теории химического строения молекул. Открытие электронов и их корпускулярно-волновых свойств, а также появление новых экспериментальных методов исследования создало условия для успешного развития теории химического строения А. М. Бутлерова.

Основные пороки «теории резонанса» и подобных ей представлений были заложены еще в теории Льюиса, в которой сущность химической связи была сведена к взаимодействию двух валентных электронов соседних атомов. Затем был установлен постулат эквивалентности: одной химической связи соответствует пара спаренных электронов. Плохо то, что этот постулат в химии возведен в абсолют. В связи с этим также было абсолютизировано положение о насыщаемости химических валентностей.

Нам кажется, что абсолютизация и догматизация постулата эквивалентности и положения о насыщаемости химических валентностей является одной из причин, породивших неправильные представления в химии. Абсолютизация этих положений не совместима с теорией химического строения А. М. Бутлерова и корпускулярноволновой природой электронов. Квантовая химия, по существу, не решала задачу по Бутлерову.

В современной квантовой химии существуют две крайности. В методе локализованных пар абсолютизированы постулат эквивалентности (одной связи соответствует пара электронов) и положение о насыщаемости химических валентностей.

Перевод этих представлений на язык структурных формул химии привел к ряду порочных концепций («резонанс структур», «делокализация связей», «сопряжение связей» и т. д.).

В методе молекулярных орбит отражена другая крайняя точка зрения, рассматривающая молекулу как электронно-ядерную плазму. Этот метод отражает несостоятельные представления о «сверхделокализованных электронах».

Правильное направление определено А. М. Бутлеровым, который рассматривал химическое строение молекулы как результат определенного рода движения мельчайших частиц. А. М. Бутлеров подчеркивал, что взаимодействие между непосредственно связанными атомами, в основном, определяет природу химического строения данного соединения.

Однако, кроме этого, существует более слабое взаимодействие опосредственно связанных атомов групп, которое зависит от их природы и взаимного расположения. При дальнейшем развитии количественных или полуколичественных методов квантовой химии необходимо учитывать основные идеи теории химического строения А. М. Бутлерова.

Отказ от абсолютизации и догматизации постулата эквивалентности и положения о насыщаемости химических валентностей необходимое условие для дальнейшего успешного развития теории химического строения

Квантовая физика, отражающая корпускулярно-волновую природу микрочастиц, обогатила теорию химического строения новыми важными понятиями и представлениями, такими, как σ- и π-связи, возможность движения электронов в молекулах, ионах, радикалах в поле двух, трех и более ядер.

То обстоятельство, что электроны, обладающие корпускулярно-волновой природой, не могут быть строго фиксированы (локализованы) в атоме в определенной точке пространства или на какой-либо строго фиксированной орбите, принято обозначать термином «делокализация электрона». Однако понятие «делокализация электрона», даже в том смысле, которым мы его наделили, не отражает сущности явления. Еще в большей степени неудачным является понятие «размазанный электрон».

В атоме электроны движутся в поле ядра по строго определенным законам, сущность которых мы еще пока не знаем. Движение электрона, конечно, не следует понимать как механическое перемещение маленького твердого шарика. Движение электрона в поле ядра есть своеобразный квантовый корпускулярно-волновой процесс. Поэтому нам кажется, что если в теории Бора, не учитывающей корпускулярно-волновой природы электрона, мы говорили о локализации электрона в определенной точке пространства в атоме, о локализации определенной его траектории, то в квантовой физике, учитывающей волновую природу электрона, следует говорить о локализации электрона в определенном объеме пространства в атоме, соответствующем его энергетическому состоянию.

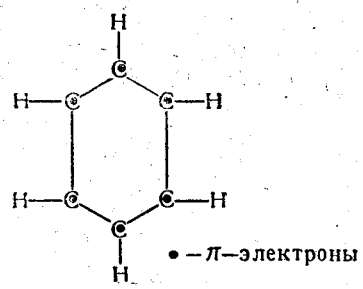
Известно, что образование химической связи связано с обобществлением валентных электронов, ранее принадлежавших разным атомам. Это становится возможным благодаря корпускулярно-волновой природе электронов. Отсутствие строго фиксированного положения электрона в атоме, обусловленное волновыми свойствами, делает благоприятным сближение атомов, образующих молекулу. Важно отметить то обстоятельство, что реальное состояние частицы характеризуется одним определенным химическим строением, которому соответствует одно определенное распределение электронной плотности в молекуле. В молекуле электроны, образующие связи, могут быть локализованы в пространстве между двумя и более ядрами.

Вообще «делокализованных электронов» в молекуле, как и в атоме, нет, а есть электроны, движущиеся в определенном объеме пространства в поле двух, трех и более ядер. Следует отметить, что даже в металле вполне «свободных» «делокализованных» электронов нет. Установившиеся понятия о σ- и π-связях отражают, в известной мере, природу «ненасыщенности» в соединениях с кратными связями, а также природу взаимного влияния в системах с сопряженными кратными связями. Связи σ и π как научные понятия играют важную роль на современном этапе развития химической науки.

Широко распространенными являются такие понятия, как «делокализация связей», «дробление связи», «выравнивание связи». В действительности, в самой реальной молекуле, находящейся в определенном состоянии, никакой «делокализации связей» нет, также не наблюдается и никакого «дробления» и «выравнивания» связей.

Мы уже говорили, что реальное состояние молекулы данного вещества характеризуется одним определенным распределением электронной плотности по отношению к ядрам.

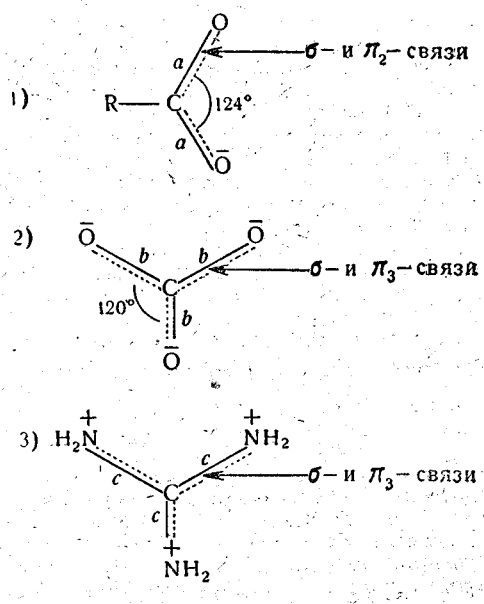
Следовательно, связи между атомами в молекуле в данном ее состоянии являются вполне определенными. В молекуле бензола, как показывает опыт, все атомы углерода равноценны и расположены друг от друга на равных расстояниях ($a = 1{,}39$ Å). Молекула бензола — плоская, это — правильный шестиугольник с углами между связями — 120°. Из этих данных следует, что в бензоле не существует двойных связей и не существует π-связей типа этилена или бутадиена. В молекуле бензола между атомами углерода образуется своя особая связь, качественно не сводимая ни к какой другой связи или к сумме связей. С точки зрения представлений о σ- и π-связях, молекула бензола может быть изображена следующим образом:



В молекуле бензола создаются такие условия, что каждый π-электрон движется не только в поле своего атома, но и в поле двух соседних атомов. Здесь каждый π-электрон одновременно участвует в образовании главных связей между тремя атомами углерода.

В каждый данный момент времени между атомами углерода в молекуле бензола осуществляется определенная связь, которую следует представить как σ-связь и π-связь особого типа. В ионах карбоновой и угольной кислот ($R-COO^-$), (CO_3^{--}) мы встречаемся с возможностью движения π-электрона атома углерода и электронов, полученных ионами, в поле двух или трех соседних ядер. В результате этого образуются ионы с равноценными связями и равномерным распределением заряда на соответствующих атомах.

В качестве изображения для этих ионов можно принять следующие формулы:



В ионе гуанидония мы также имеем случай образования особых π-связей, как результат движения π-электрона атома углерода и двух электронов, ранее принадлежавших двум атомам азота, в поле трех соседних ядер. Таким образом получается следующая закономерность. Если несколько атомов (два, три), одинаковых по своей природе, соединенных с другими атомами или группой, приобретают или отдают электроны (один, два), то при этом происходит перераспределение электронов так, чтобы каждый атом имел одинаковое число постоянно связанных электронов. Следует говорить о различных π-связях (π_1; π_2; π_3 и т. д.) так же, как мы говорим о различных σ-связях. Представления о «делокализации π-связей» в молекуле бензола или CO_3^{--} являются несостоятельными. В молекуле бензола или ионе нет связей типа этилена или группы $>C=O$. В рассматриваемых частицах имеются свои особые π- и σ-связи, которые существуют в каждый момент времени. В том смысле, в котором часто говорят о «делокализации π-связей», о их «дроблении» или «выравнивании», с таким же правом следовало бы говорить и о σ-связях. Почему, однако, говорят о разных σ-связях и не говорят о различных

π-связях? Почему π-связи «дробят», «выравнивают», а почему не делают то же самое с σ-связями? На этот вопрос легко ответить. «Дробление», «выравнивание» σ-связи нужно было бы характеризовать изменением длины штриха, что, повидимому, практически «неудобно», но зато «удобно» показать «дробление», «выравнивание π-связей» в виде пунктира.

Таким образом понятия: «дробление связей», «выравнивание связей» (делокализация связей») связаны не с сущностью явлений, наблюдаемых в самой частице, а со способом их «описания». Эти несостоятельные представления являются следствием абсолютизации постулата эквивалентности и положения о насыщаемости химических валентностей. Реальны лишь связи, возникающие между атомами в молекуле, причем, они свои, особенные для данной частицы, и существуют в каждый момент времени. Эти связи в молекулах образуются в результате движения валентных электронов, при котором особенно характерно проявляется их корпускулярно-волновая природа. Реальны также вторичные, побочные виды взаимодействия атомов, групп, в молекуле, о которых говорили А. М. Бутлеров и В. В. Марковников. Таким образом, учет корпускулярно-волновых свойств электронов выдвигает новые вопросы, которые должна решить теория химического строения. Имеется в виду решение следующих вопросов:

1. Исчерпывается ли сущность химической связи спариванием двух валентных электронов, как это часто трактуется в литературе.

2. Следует ли устанавливать определенный эквивалент: одной химической связи соответствует пара спаренных электронов.

3. Равноценны ли понятия: валентность элемента, определяемая максимальным числом валентных электронов, и число связей, которое данный элемент может образовать в различных соединениях.

4. Как следует понимать валентность элемента в данном соединении, учитывая корпускулярно-волновую природу электрона.

Химическая связь есть явление, сущность которого не может быть сведена к спариванию двух валентных электронов соседних атомов. Как известно, характер связи зависит от энергетического состояния электронов, от характера их движения и природы окружающих атомов. Воззрение на химическую связь, как на простое спаривание двух валентных электронов, неизбежно приводит к отрицанию качественного изменения природы связей и их взаимодействия; к представлению о молекуле как сумме изолированных групп, связей. По существу, такой взгляд на природу химической связи есть переложение старых формалистических, метафизических теорий на язык электронных пар.

Такое представление ничего общего не имеет с теорией химического строения А. М. Бутлерова и противоречит корпускулярно-волновой природе электронов.

Основываясь на теории Бутлерова и учитывая корпускулярно-волновую природу электронов, мы считаем, что число связей, образуемое данным элементом в молекуле, определяется не только числом валентных электронов, но также их состоянием и характером движения, находящимся в определенной зависимости от природы соседних атомов и их расположения.

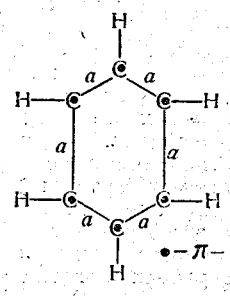
Далее, в молекуле электроны, образующие связи соответственно своей корпускулярно-волновой природе, могут быть локализованы в пространстве между двумя и более ядрами.

Рассмотрим с этой точки зрения характер связей в ароматических углеводородах в связи с некоторыми их химическими свойствами. Естественным являются следующие допущения:

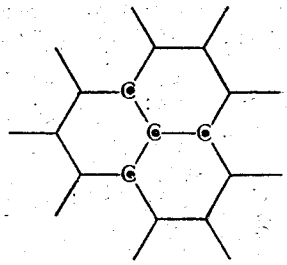
1. Жесткий скелет молекулы, в основном, определяют σ-связи.

2. π-электроны участвуют в образовании основного взаимодействия (основных связей) между атомами непосредственно связанными. В зависимости от условий π-электрон может одновременно образовать связи с одним, двумя и тремя атомами в результате движения в поле соответствующих ядер. Существует дополнительное взаимодействие π-электронов атомов не непосредственно связанных.

В молекуле бензола каждый атом углерода образует пять связей: три σ-связи и две π-связи особого рода (π_2):

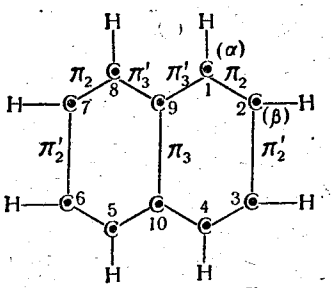


В графите каждый π-электрон атома углерода движется в поле трех соседних атомов и образует с каждым из них свою π-связь (π_3). В этом случае каждый атом углерода образует 6 связей: 3 σ-связи и 3 π-связи, характерные для данного случая.



В конденсированных ароматических углеводородах (нафталин, антрацен, фенантрен и др.) имеются разные типы σ- и π-связей; повидимому, частично этим следует объяснить неравноценность углеродных атомов и связей CC в этом классе соединений.

Нафталин

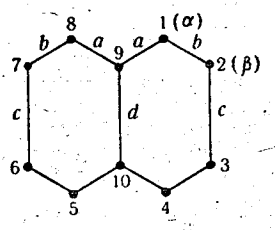


Из написанной формулы видно: 1) Каждый π-электрон атомов 9 и 10 движется в поле трех соседних ядер, образуя три π-связи. Причем π-связи 1—9, 9—8, 10—4 и 10—5 — равноценны; π-связь 9—10 является несколько особенной. 2) Остальные π-связи образованы в результате движения π-электронов атомов в поле двух соседних ядер. Однако не все эти π-связи являются равноценными. π-связи 1—2, 3—4, 7—8, 5—6 — имеют одинаковый характер. Равноценны π-связи 2—3, 7—6.

Если сделать предположение, что изменение характера связей между атомами углерода, в основном, связаны с изменением природы движения π-электронов, то при таком рассмотрении можно дать качественную оценку характера связей (межатомных расстояний) и большей ненасыщенности положений 1, 4, 5, 8 (α) по сравнению с положениями 2, 3, 6, 7 (β).

Из формулы видно, что α-π-электроны (1, 4, 5, 8) участвуют в образовании π-связей с π-электроном, движущимся в поле трех соседних ядер (9, 10), и π-электроном, движущимся в поле двух соседних ядер (2, 3, 7 и 6); в то время как β-π-электроны (2, 3, 7 и 6) образуют π-связи с π-электронами, движущимися только в поле двух соседних ядер. Из этого следует, что электронная плотность в α-положениях будет несколько больше, чем в β-положениях.

С этой точки зрения так же можно подойти к качественной оценке межатомных расстояний.

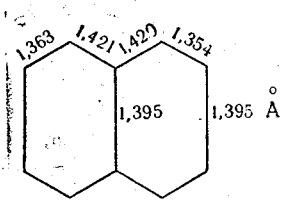


• —π—электроны

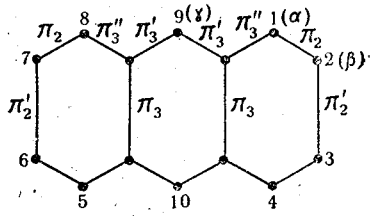
Межатомные расстояния по величине возрастания должны располагаться так: $d > a > c > b$. Межатомное расстояние d должно быть близко к расстоянию CC в графите, т. е. 1,42 Å. Расстояния c должны быть близки к длине связи CC в бензоле, т. е. 1,39 Å. Расстояния a должны быть несколько меньше расстояния d.

Самыми короткими должны быть расстояния b, так как α-π-электроны, главным образом, осуществляют свое взаимодействие с β-π-электронами (2, 3, 6 и 7) и в значительно меньшей мере с π-электронами 9 и 10, движущимися в поле трех соседних ядер.

Опытные данные [1] подтверждают предсказанный ход изменения межатомных расстояний за исключением расстояния d:



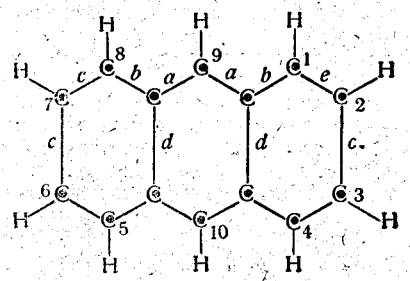
Антрацен



• —π—электроны

Из формулы видно, что γ-π-электроны (9, 10) образуют π-связи с π-электронами, движущимися в поле трех соседних ядер; α-π-электроны (1, 4, 8, 5) взаимодействуют с π-электронами, движущимися в поле двух и трех соседних ядер; β-π-электроны (2, 3, 6, 7) образуют π-связи с π-электронами, движущимися только в поле двух соседних ядер. Из этого следует, что электронная плотность в $\gamma > \alpha > \beta$ и соответственно этому изменяется ненасыщенность указанных мест.

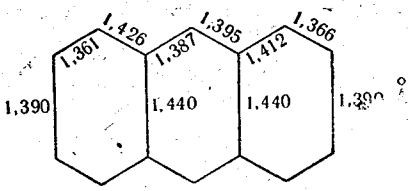
Ход изменения межатомных расстояний в антрацене также может быть предсказан с рассматриваемой точки зрения.



Совершенно очевидно, что расстояния d должны быть близкими к расстоянию CC связи в графите, т. е. 1,42 Å, а c к расстоянию в бензоле, т. е. 1,39 Å. Расстояния a и b должны быть близкими между собой, но несколько меньше расстояний d. Следует ожидать, что расстояния a будут несколько меньше расстояний b ввиду того, что γ-π-электрон движется с равной вероятностью в поле двух соседей, что не имеет места для α-π-электронов.

Можно предполагать, что расстояния e будут самыми короткими, подобно тому, как в нафталине.

Приведенные рассуждения согласуются с опытными данными [2]:



Рассматриваемая точка зрения может быть распространена на другие конденсированные ароматические углеводороды. Нетрудно показать, например, что места 9—10 в фенантрене являются наиболее ненасыщенными, что согласуется с химическими свойствами фенантрена.

Таким образом атом углерода, обладающий четырьмя валентными электронами, может образовать в различных соединениях не одинаковое число связей.

В рассмотренных ароматических углеводородах атом углерода образует 3 σ-связи и 2 или 3 π-связи в результате движения π-электрона соответственно в поле двух или трех ядер.

Наличием различных типов σ-, π-связей, в основном, могут быть объяснены важнейшие свойства ароматических углеводородов. Такое рассмотрение стало возможным в результате отказа от абсолютизации и догматизации постулата эквивалентности и положения о насыщаемости химических валентностей.

Недопустимость абсолютизации и догматизации постулата эквивалентности и положения о насыщаемости химических валентностей со всей убедительностью может быть показана при анализе свойств таких веществ, как внутрикомплексные соединения, бороводороды, образование водородных связей и др.

Для объяснения того факта, что атом металла внутрикомплексной соли может образовать связей больше, чем число валентных электронов, было введено понятие координационного числа. Введение координационного числа для понимания связей в молекуле в известной мере было продиктовано необходимостью сохранения непогрешимости постулата эквивалентности (одна связь эквивалентна паре электронов) и положения о насыщаемости химических валентностей. Физический смысл координационного числа не был раскрыт. Это понятие подчеркивало, что помимо настоящих химических сил существуют еще какие-то другие. Все это увеличивало формалистические наслоения в теории химической связи. Таким образом исследование реальных связей сводилось к формальному рассмотрению ряда чисел: натрий в ацетилацетонате имеет координационное число два; медь—четыре и т. д.

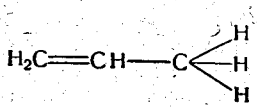
По «теории резонанса» смысл координационного числа определяется наложением соответствующих «резонансных структур», в которых якобы атом металла реагирует то с одним, то с другим атомом кислорода [3].

Из всего изложенного можно сделать вывод, что только отказ от абсолютизации и догматизации постулата эквивалентности (одна связь эквивалентна паре электронов) и положения о насыщаемости химических валентностей может создать правильную основу для дальнейшего развития теории химического строения А. М. Бутлерова на базе новых достижений химии и физики. Для молекул, содержащих π-электроны (бензол, нафталин и др.), повидимому, существует более сложный критерий насыщаемости химических валентностей в отличие от соединений с σ-связями.

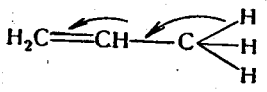
О «сопряжении связей»

Если трактовать «сопряжение связей» в рамках непогрешимости постулата эквивалентности и положения о насыщаемости химических валентностей, то оно будет выражать то же, что выражают несостоятельные понятия: «делокализация связей» и «дробление связей».

Основной порок существующих представлений о «сопряжении связей» состоит в предположении (иногда в завуалированной форме) о существовании неизменных ординарных и двойных связей в молекуле и о том, что якобы их взаимодействие обусловливает дополнительный «эффект сопряжения». Таким образом оказывается, что эффект сопряжения вызван взаимодействием несуществующих в данной молекуле связей. Так, например, утверждается, что существует «явление сопряжения» простой и двойной связи (σ, π-сопряжение в молекуле пропилена)



Наличие «сопряжения связей» обычно указывается стрелками



Ложно в этом представлении то, что первоначально допускается существование связей, которые для данной молекулы не реальны, а затем результатом их взаимодействия («сопряжением») «объясняются» свойства реальных связей. Выходит, что так называемое «явление сопряжения связей» «возникает» в голове исследователя, проводящего сравнение между гипотетической молекулой (с неизменными связями) и реальной молекулой.

В действительности не существует явления сопряжения связей, а есть сравнительный метод, являющийся методом познания, отражения тех изменений, которые происходят в результате взаимного влияния атомов, групп в молекуле при ее рождении. Взаимоотношения атомов, групп в данной молекуле остаются неизменными до тех пор, пока не будут изменены условия ее существования. Такое несостоятельное представление о сопряжении связей как явлении могло возникнуть в результате абсолютизации и догматизации постулата эквивалентности и положения о насыщаемости химических валентностей.

Абсолютизация этих положений, как мы уже говорили, несовместима с корпускулярно-волновой природой электронов и духом бутлеровского учения о химическом строении.

Если бы электроны не обладали корпускулярно-волновой природой, если бы постулат эквивалентности и положение о насыщаемости химических валентностей были совершенно абсолютными, то не наблюдалось бы столь большого качественного различия в природе химических связей и не существовало бы взаимного влияния опосредственно связанных групп, атомов в соединениях.

Взаимное влияние, как непосредственно, так и опосредственно связанных атомов, групп, определяет химическую природу молекулы, как целого. Связи в данной молекуле уже свои, особенные, качественно отличные от связей в другом соединении, хотя и имеют некоторые черты сходства. Поэтому вопрос об изучении взаимного влияния атомов, групп в соединениях сводится к определению особенностей в свойствах связей, групп и молекулы как целого; в общем случае взаимное влияние атомов, групп в соединениях зависит от энергетического состояния электронов, образующих связи, от характера их движения и природы самих атомов, групп. На современном этапе развития теории химического строения молекул основной задачей является раскрытие природы взаимного влияния атомов, групп в момент их возникновения, а также в процессе их превращения (взаимодействии с другими молекулами, средой, излучением и пр.).

В настоящей работе мы делаем лишь качественную попытку рассмотрения этого вопроса на простейших примерах. Взаимное влияние атомов, групп претерпевает резкие качественные изменения при образовании молекулы, а также при различных ее превращениях.

Взаимное химическое влияние — сложное специфическое явление природы. Поэтому если мы скажем, что при взаимодействии атомов, групп в молекуле наблюдается общее перераспределение электронной плотности, связанное со смещением электронов и изменением их характера движения в поле соседних ядер, то это будет лишь упрощенное и грубое представление о явлении.

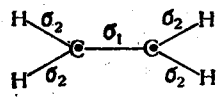
Недостатком существующих представлений о природе взаимного влияния атомов, групп является то, что они, как правило, учитывают лишь смещение электронов вдоль цепи, обусловливающее определенную полярность соединений, и **не принимают во внимание изменения характера движения электронов**.

Под характером движения электронов мы понимаем те изменения в движении валентных электронов в поле нескольких ядер, которые проявляются в форме валентной («радикальной») ненасыщенности атомов. Эти изменения не могут быть сведены к электростатическому взаимодействию и связаны, главным образом, с проявлением корпускулярно-волновых свойств валентных электронов.

Оба фактора (электрическая поляризация, изменение характера движения электронов) взаимосвязаны, и поэтому необходим их одновременный учет при рассмотрении вопросов о взаимном влиянии атомов. Однако их относительное проявление в различных соединениях не одинаково. В углеводородах, в которых имеются π-электроны и отсутствуют группы с резко выраженной полярностью, следует ожидать, что изменение в характере движения электронов и, в первую очередь, π-электронов будет иметь преимущественное значение.

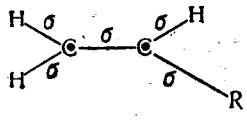
Рассмотрим ряд соединений, содержащих двойные и простые связи. Известно, что в соединениях, содержащих двойные, тройные связи, взаимное влияние атомов, групп (выражающееся в изменении химической природы молекулы как целого), выражено сильнее, чем в соединениях, имеющих только простые связи. Это, повидимому, связано с тем, что первый класс соединений содержит π-связи, а второй — лишь σ-связи.

В молекуле этилена двойная связь CC представляется как σ- и π-связь:

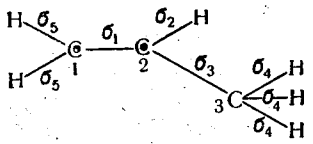


• –π–электроны

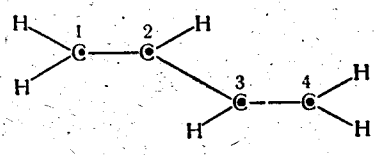
В этой молекуле каждый π-электрон движется в поле соседнего атома углерода, образуя с его π-электроном связь. Характер движения обоих π-электронов одинаков. При замене одного атома H в этилене на группу R условия движения π-электронов становятся неодинаковыми, что приводит к образованию несколько отличающейся по своей природе π-связи и некоторому перераспределению электронной плотности в молекуле:



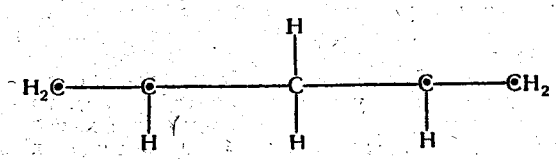
В результате этого все связи в молекуле приобрели некоторую особенность. Этим можно объяснить тот факт, что производные этилена $CH_2 = CH \cdot R$ и ацетилена $CH \equiv C \cdot R$ обладают дипольным моментом. В случае, например, пропилена:



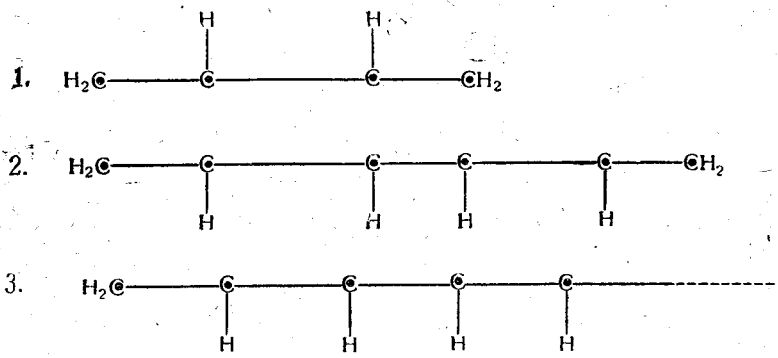
2-π электрон атома углерода (C_2) движется не только в поле ядра C_1 но и в поле ядра C_3, образуя с ним слабое взаимодействие. Этим частично можно объяснить повышенную ненасыщенность у атома C_1 и понижение электронной плотности у атомов водорода в метильной группе. При таком рассмотрении допускаем, что, хотя электрон в молекуле, в общем, движется в поле всех ядер, но все же их основное взаимодействие осуществляется между определенными непосредственно связанными атомами. В случае замещения атома водорода в этилене на радикал — $CH = CH_2$ условия движения π-электронов меняются существенно. В молекуле бутадиена мы имеем неравноценные π-электроны. 1—4 π-электроны движутся в поле одного соседнего атома углерода. 2—3 π-электроны движутся в поле двух соседних атомов углерода, образуя с ними неравноценные связи, так как расстояния 1 — 2 и 3—4 меньше, чем расстояние 2—3 (1,46 Å). В результате этого между атомами 2—3 возникает, хотя и очень слабая, π-связь. Совершенно ясно, что электронная плотность у углеродных атомов 1—4 будет несколько больше, чем у атомов 2—3.



В системах, в которых двойные связи удалены друг от друга на большое расстояние («несопряженные связи»), условия движения π-электронов примерно такие, как у производных этилена, поэтому различия в распределении электронной плотности будут значительно меньше, чем у соединений типа бутадиена. Например:



При постепенном увеличении числа «сопряженных двойных связей» в молекуле условия движения π-электронов будут существенно изменяться. Межатомные расстояния между атомами углерода должны постепенно выравниваться:



При таких условиях движение π-электронов, движущихся в поле двух соседних атомов углерода, становится все более равновероятным. Такое состояние для π-электронов атомов, более удаленных от концов молекулы, повидимому, наступает раньше. В этом случае π-электрон каждого атома углерода, за исключением крайних, участвует в образовании двух π-связей, причем эти π-связи не совсем равноценны между собой. Здесь мы имеем характерный пример диалектического перехода от слабой π-связи, образующейся в бутадиене между атомами 2—3 к почти равноценным σ- и π-связям, возникающим в полисопряженных системах. Такое рассмотрение наиболее правильно и полно отражает все известные свойства углеводородов с так называемыми сопряженными связями. При оценке химических свойств подобных систем необходимо учитывать природу реагента, среды и условия опыта. При рассмотрении чисто углеводородных систем с σ- и π-связями мы предполагаем, что главные изменения, приводящие к коренному перераспределению электронной плотности во всей молекуле, связаны с характером движения π-электронов, Такое рассмотрение, конечно, является грубым приближением к действительности. Если в молекулу этилена вместо атома водорода вводить не углеводородный радикал, а какую-нибудь сильно полярную группу или атомы с резко выраженным сродством к электрону, то в этом случае также следует ожидать сильных изменений в характере движения π-электронов. Наряду с этим будут также наблюдаться существенные изменения характера движения электронов, образующих σ-связи, вследствие поляризующего действия заместителя. В целом, в молекуле произойдут коренные изменения свойств связей, групп

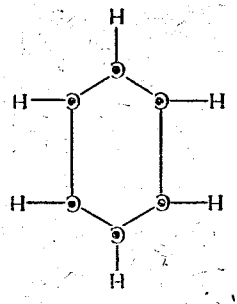
В системах, содержащих только ординарные связи, изменение характера движения электронов, образующих σ-связи, может быть вызвано взаимодействием групп, у которых сродство к электрону выражено в значительной степени не одинаково.

Приведенный краткий качественный анализ изменения характера движения π-электронов показывает, что наблюдаемое явление взаимодействия атомов в этих системах являются примером глубокого проявления корпускулярно-волновой природы электронов в химических явлениях.

По существу, в так называемых сопряженных системах с двойными связями не существует двойных связей в обычном понимании. В действительности не существует никакого явления сопряжения связей. Есть явление взаимного влияния (взаимодействия) атомов, групп, обусловливающее смещение и изменение характера движения электронов, образующих связи, и, следовательно, перераспределение электронной плотности в молекуле, как целом. Можно обсуждать вопрос о применении научных понятий «сопряженные двойные» связи, «сопряженные σ- и π-связи»; «сопряженные σ,σ-связи», как отражающих тот факт, что эти связи в данном соединении являются особенными и что эти особенности находят свое отражение в химических и других свойствах молекулы. Представление же о «сопряжении двойных связей», двойной и простой, двух простых», как явлении, является несостоятельным.

Ориентация в бензоле

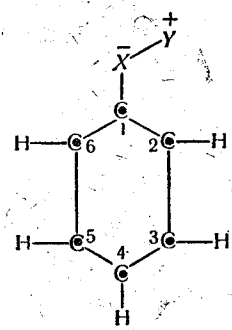
В молекуле бензола все углеродные атомы равноценны. Каждый π-электрон движется в поле трех соседей. Однако главное их взаимодействие осуществляется между соседними атомами углерода, образуя с каждым из них особые π-связи. Характер движения каждого π-электрона также зависит, хотя и слабо, от атомов водорода, непосредственно связанных с атомами углерода. При замене атома водорода в бензоле на группу или атом, у которых сродство к электрону будет выражено в большей или меньшей степени, чем у водорода, следует ожидать существенных изменений в распре-



делении электронной плотности в бензольном кольце. Наблюдаемое перераспределение электронной плотности в кольце определяется не только поляризующим действием заместителя, но и его влиянием на характер движения электронов, образующих связи; в большей степени и, в первую очередь, это скажется на изменении характера движения и энергии π-электронов.

Для объяснения наблюдаемых экспериментальных фактов следует предположить, что замещение в бензольном кольце связано не столько с изменением электронной плотности в результате поляризации, сколько с изменением характера движения электронов и, главным образом, π-электронов. Большинство заместителей являются диполями, связанными с бензольным ядром таким образом, что в образовании связи с углеродным атомом ядра участвует атом, имеющий положительный или отрицательный заряд. Например, группы: $\overset{+-}{NO_2}$; $\overset{+-}{SO_3H}$; $\overset{+-}{CO_2H}$; $\overset{+-}{CO}$; $\overset{+}{N}(AlK)_3\overset{-}{X}$ положительны, а группы: $\overset{-+}{NH_2}$; $\overset{-+}{OH}$; $\overset{-+}{OCH_3}$; $\overset{-+}{CH_3}$ отрицательны. Наша задача состоит в попытке дать качественное физическое истолкование этому явлению.

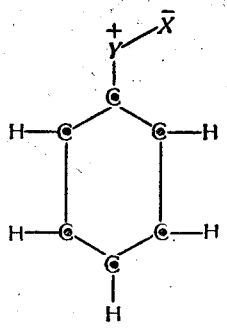
В случае заместителей $\overset{-+}{OH}$; $\overset{-+}{NH_2}$; $\overset{-+}{CH_3}$ и т. п. общая формула соответствующих производных бензола может быть представлена следующим образом:



Из формулы видно, что π-электроны атомов углерода кольца находятся не в одинаковых условиях: характер движения π-электрона атома C_1 здесь в значительной мере будет зависеть от соседнего атома $\overline{X}$ — вследствие того, что электронная плотность в его области увеличена. Поэтому, взаимодействие π-электрона атома C_1 с атомом $\overline{X}$, будет более значительно, чем в случае атома водорода в молекуле бензола. Вследствие этого взаимодействие π-электрона атома C_1 с π-электронами атомов C_2 и C_6 ослабнет.

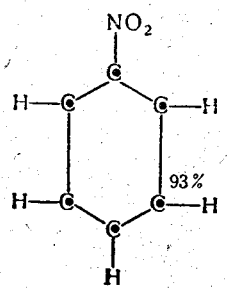
Атомы C_2 и C_6 по сравнению с C_1 приобретают, таким образом, несколько большую ненасыщенность. Это приведет к тому, что взаимодействие π-электронов атомов C_3 и C_5 будет больше с π-электронами атомов C_2 и C_6, чем с π-электроном атома C_4.

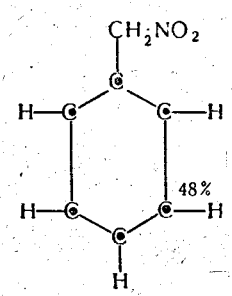
Вследствие этого C_4, так же как и атомы C_2, C_6, приобретает большую ненасыщенность, чем атомы C_1, C_3, C_5. Следовательно, заместители OH, NH_2 и т. п. должны ориентировать в пара- и орто-положения. Другой случай, когда у замещающих групп атом, соединенный с углеродом бензольного кольца, имеет уменьшенную электронную плотность. Такими заместителями являются: $-\overset{+-}{NO_2}$; $-\overset{+}{C}=\overset{-}{O}$; $-\overset{+}{N}=\overset{-}{O}$; $-\overset{+}{C}\equiv\overset{-}{N}$ и т. п. Общая формула соединений такого типа может быть изображена так:

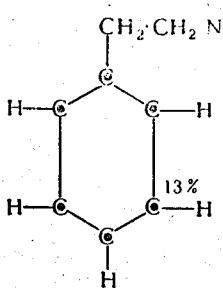


В рассматриваемом случае взаимодействие π-электрона атома C_1 с атомом $\overset{+}{Y}$ будет, повидимому, менее значительным, чем с атомом водорода в молекуле бензола, из-за недостатка электронной плотности. Вследствие этого взаимодействие π-электрона атома C_1 с π-электронами атома C_2 и C_6 усилится.

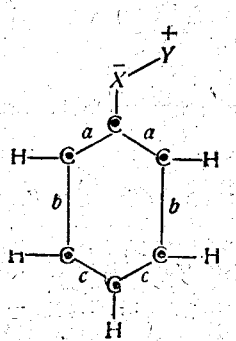
Атомы C_2 и C_6 по сравнению с C_1 приобретают меньшую ненасыщенность, а поэтому их взаимодействие с π-электронами атомов C_3 и C_5 будет ослаблено. Все это приводит к повышенной ненасыщенности у атомов C_3, C_5. Взаимодействие π-электронов атомов C_3, C_5 с π-электроном C_4 будет усилено. Поэтому у атома C_4, так же как и у атомов C_2, C_6, ненасыщенность будет меньше, чем у атомов C_3 и C_5. Таким образом, заместители типа: $-\overset{+}{N}\overset{-}{O}_2$; $-\overset{+}{C}=\overset{-}{O}$; $-\overset{+}{N}=\overset{-}{O}$; $-\overset{+}{C}\equiv\overset{-}{N}$ и т. п. будут ориентировать в метаположение. Вообще, ориентация вновь входящего заместителя в ароматическое ядро зависит от двух факторов: вида имеющегося уже заместителя и полярности применяемого реагента. Поэтому наши выводы относительно ориентации справедливы по отношению к определенным, входящим в бензольное кольцо группам. Влияние на характер движения π-электрона атома углерода, с которым образует связь крайний атом замещающей группы, будет тем больше, чем больше величина заряда (дипольный момент группы). Повидимому, должна существовать определенная зависимость между дипольным моментом заместителя и его способностью ориентировать входящую группу в соответствующее место бензольного кольца, при тех же внешних условиях. Этим можно также объяснить тот факт, что мета-ориентация уменьшается по мере отдаления группы от ядра:





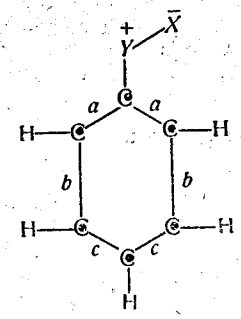


С рассматриваемой точки зрения может быть предсказан качественный ход изменения межатомных рассеяний в производных бензола:



$a > c > b$

(a, b, c — межатомные расстояния)

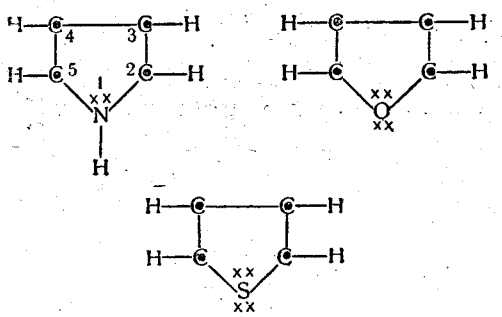


$b > a > c$

Во всех рассматриваемых случаях необходимо учитывать взаимодействие π-электронов кольца с «неподеленными» электронными парами заместителя. Это взаимодействие будет зависеть от величины, и знака заряда атома, с которым электронные пары связаны. Опыт показывает что число связей равно числу валентных электронов элемента, если они образуют σ-связи. В том случае если валентные электроны, находящиеся в S и p состояниях, образуют кроме σ-связей еще и π-связи, то общее число связей, образуемое элементом, может быть больше числа валентных электронов. Химическое строение молекул определяется своеобразной формой движения не только электронов, образующих связи, но и ядер, с которыми они непосредственно связаны. Было бы неправильно сводить химические явления к обычному движению электронов, к механике электронов. Поэтому при рассмотрении вопроса о движении электронов в молекуле мы предостерегаем от упрощенного его понимания. Необходимо рассматривать движение электронов не изолированно от движения ядер. Предлагаемая точка зрения является грубым приближением к действительности; но, тем не менее, такой подход позволяет решить хотя бы в качественной форме ряд вопросов химического строения молекул.

Некоторые гетероциклические соединения

1. Пиррол, фуран, тиофен. Строение этих соединений может быть представлено формулами

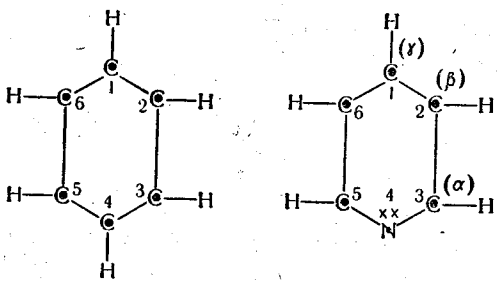


• — π—электроны
×× — „необобщенные" пары электронов

Особенностью этих соединений является то, что π-электроны атомов C_2, C_5 взаимодействуют не только с π-электронами углеродных атомов C_3, C_4, но и с электронными парами атомов N, O, S. Вследствие этого, взаимодействие π-электронов атомов C_2, C_5, с π-электронами атомов C_3, C_4 будет ослаблено, что должно привести к большей ненасыщенности у последних. Взаимодействие π-электронов атомов C_2, C_5 с N, O, S будет, повидимому, тем больше, чем меньше энергия возбуждения соответствующих электронных пар. Известно, что энергия возбуждения новых валентных состояний у N и O значительно (для кислорода переход $2p \rightarrow 3S$ требует затраты энергии ~ 273 ккал) больше, чем у серы (переход $3p \rightarrow 4S$ требует затраты ~ 160 ккал). Таким образом следует ожидать значительно большего взаимодействия дополнительной электронной пары с π-электронами соседних атомов, у атома серы по сравнению с кислородом и азотом.

В тиофене каждый атом углерода образует 3σ-связи и 2π-связи, в свою очередь, сера также образует с соседними атомами углерода 2σ-связи и 2π-связи. Характер движения π-элекронов в кольце тиофена подобен характеру движения π-электронов в бензоле. В этом кроется причина того, что тиофен по своим химическим свойствам весьма сходен с бензолом.

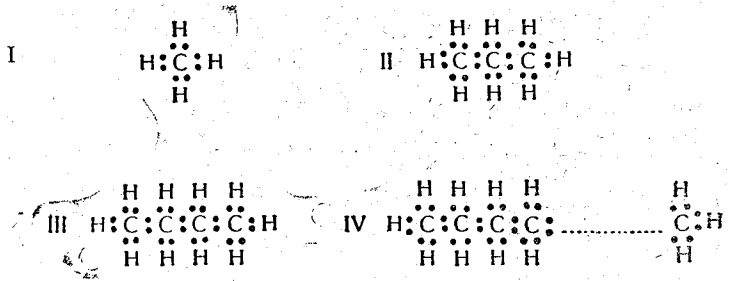
2. Пиридин



В молекуле пиридина характер движения π-электронов иной, чем в бензоле. π-электроны атомов C_3, C_5 в пиридине находятся в других условиях по сравнению с π-электронами остальных атомов. Сродство к электрону у атома азота больше, чем у углерода. Поэтому π-электроны атомов C_3, C_5 будут в большей мере взаимодействовать с π-электроном атома азота и в меньшей мере с π-электронами углеродных атомов C_2, C_6. В свою очередь, взаимодействие π-электронов атомов C_2C_6 с π-электроном атома C_1 по сравнению с бензолом будет усилено. Таким образом углеродные атомы C_3 (α), C_5 (α), C_1 (γ) будут иметь меньшую ненасыщенность по сравнению с атомами C_2, C_6 (β). Этим можно объяснить, почему при сульфировании, нитровании и бромировании получаются β-производные, а при аминировании (действием NH_2Na) α-производные и в меньшей мере γ-аминопроизводные.

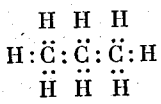
Углеводороды жирного ряда

Взаимное влияние атомов, групп, вызывает изменение характера движения электронов, образующих химические связи в молекуле, также в соединениях, содержащих только σ-связи, например, в углеводородах жирного ряда. Известно, что углеводороды с разветвленными цепями отличаются от углеводородов с нормальной цепью по ряду свойств. Имеются существенные различия даже в углеводородах с нормальной цепью. В известной мере эти качественные различия определяются изменениями природы связей: C — H, C — C. Изменение природы связей, несомненно, связано с изменением характера движения электронов. Характер движения электронов в поле нескольких ядер сказывается на распределении электронной плотности в молекуле как целом. Рассмотрим ряд метана

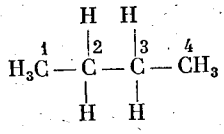


В молекуле метана движение электронов имеет определенный характер, все связи C — H равноценны. При замене одного атома H на группу CH_3 существенно изменяется характер движения электронов не только тех, которые участвуют в образовании связи C — C, но связей C — H. Далее, при замене атома H в этане на группу CH_3, тоже произойдет изменение характера движения электронов в связях, но уже эти изменения будут менее значительными. Этим можно объяснить тот факт, что нет строгого выполнения аддитивности в энергии образования для первых четырех членов гомологического ряда и хорошее соблюдение для всех последующих. С рассматриваемой точки зрения, природа связей C — H в группах CH_2 и CH_3 данного соединения не одинакова и, тем более, в разных соединениях.

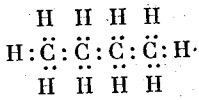
В молекуле пропана природа связи C — H в группе CH_2 зависит, главным образом, от характера движения 8 электронов атомов, непосредственно связанных, в поле двух соседних атомов углерода и двух атомов водорода, в то время как связь C — H в группе CH_3 определяется характером движения 8 электронов, движущихся в поле одного атома углерода и трех атомов водорода.



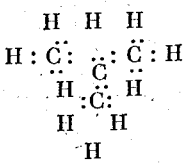
В нормальной углеводородной цепи связи C — C тоже по своей природе не равноценны. В молекуле бутана связи C — C между атомами 1 — 2 и 2 — 3 имеют некоторые различия



Указанные различия в более резкой форме должны наблюдаться в углеводородах, имеющих разветвленные цепи. Например, в изобутане связи C — C и C — H (в группе CH) несколько другие, чем в бутане:



Природа связей C — C и C — H (группа C — H) в изобутане определяется характером движения 8 электронов движущихся, главным образом, в поле трех соседних атомов углерода и водорода



Опыт показывает, что энергия образования разветвленных углеводородов несколько больше, чем соответствующего нормального (бутана — 1044,8 ккал, изобутана — 1046,4 ккал.)

Для объяснения опытных данных мы должны сделать предположение, что взаимодействие между атомами осуществляется не только парой валентных электронов (непосредственно связанных атомов), но также, в некоторой мере, взаимодействием пар (составляющих данный октет) между собой. Повидимому, взаимодействие пар, принадлежащих однородным атомам, является более эффективным. Например, энергия связи C — C в ряду —C—C—; C—C—C, C — C — C должна несколько возрастать; аналогично этому энергия связи C — H в ряду: —C—C—C; —C—C—C; —C—C—H будет также увеличиваться. Вероятно, это связано с близостью уровней энергии электронов в молекуле.

Опыт убеждает нас в том, что в природе не существует абсолютной аддитивности. Природа химических соединений характеризуется неаддитивностью свойств. Поиски относительной аддитивной закономерности нужно рассматривать как метод познания действительной неаддитивной природы свойств различных химических соединений.

В своих заметках мы пытались дать лишь качественную трактовку идеям А. М. Бутлерова, учитывая известные свойства микрочастиц, особым родом движения которых обусловлено химическое строение молекул.

Москва

Поступила
28. III. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. S. C. Arahoms, I. M. Robertson a. I. G. White, Acra Cryst., 2, 233, 1949.
2. A. H. Mathieson, I. M. Robertson a. V. C. Sinclair, Acta Cryst., 3 part, p. 245, 1950.
3. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат, 1946, стр. 465.

ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ

Н. А. ИЗГАРЫШЕВА и А. А. ПЕТРОВОЙ

«КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ НИТРОМЕТАНА»

Журнал физической химии 24, 745, 1950

На стр. 756 помещена таблица 10, в которой дается сопоставление дипольных моментов и интенсивности восстановления на катодах. Эта таблица составлена, впервые С. А. Войткевичем и приводится в его диссертации. По моей оплошности в нашей статье не приведена ссылка на диссертацию С. А. Войткевича хотя соответствующая ссылка на работу С. А. Войткевича, в связи с использованием указанной таблицы, в тексте моей диссертации (см. А. А. Петрова, диссертация МХТИ им. Менделеева, 1950) имеется.