ДИСКУССИЯ

ПО ПОВОДУ СТАТЬИ И. ХАНСБЕРГЕРА «ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В РОССИИ»

Г. В. Челинцев

Статья И. Хансбергера опубликована в весьма популярном химическом журнале США [1]. Поскольку эта статья, как видно уже из ее названия, направлена в наш адрес, а также, поскольку ее автор опирается в своих суждениях на авторитет Л. Паулинга *, ведущего химика-теоретика США, она небезынтересна для советских химиков.

Статья Хансбергера посвящена рассмотрению некоторых статей советских химиков, в которых отвергается теория мезомерии Арндта, Ингольда и Паулинга ** и защищается теория химического строения А. М. Бутлерова. В результате такого рассмотрения Хансбергер — ярый адепт теории мезомерии — пришел к весьма неблагоприятным для советской химической науки выводам.

Хансбергер осуждает советских химиков за «лишенную содержания» «пасквильную критику русскими авторами теории мезомерии»; за «попытку ввести в заблуждение несведущих или плохо осведомленных читателей» путем утверждения противопоставленности теорий мезомерии и химического строения; за «шовинистическое восхваление» Бутлерова; за публикацию «никчемной» новой структурной теории Челинцева.

Главный удар Хансбергера направлен по моим тезисам о теоретической несостоятельности и практической вредности теории мезомерии, о методологической противопоставленности этой теории достоверной теории химического строения, о необходимости развития структурной теории в электронной теории по бутлеровскому пути, о возможности устранения таким образом теории мезомерии. То, что удар Хансбергера направлен в основном против меня, свидетельствуется и тем, что Хансбергер определяет меня как «первого, наиболее жестокого и наиболее несдержанного критика теории резонанса», и как автора новой структурной теории, «которая, по-видимому, представляет собой попытку русских создать свою собственную теорию взамен теории резонанса».

Таким образом, я оказываюсь вынужденным рассмотреть статью Хансбергера, хотя бы в том объеме, в каком она касается моей теоретической концепции.

Здесь прежде всего необходимо отметить, что, считая меня своим основным оппонентом, Хансбергер не счел необходимым сколько-нибудь обстоятельно ознакомиться с опубликованными мной трудами и относящимися к ним материалами. Хансбергер ознакомился только с двумя моими статьями [2], включил в список непереведенных статей третью [3] и полностью обошел остальные опубликованные мной статьи и монографии [4]. Хансбергер не удосужился ознакомиться и со стенографическим отчетом Всесоюзного совещания «Состояние теории химического строения в органической химии» [5], являющимся важнейшим документом по данной теме, а резолюцию этого Совещания [6] принял за резолюцию по докладу комиссии Института органической химии АН СССР [7].

Возможно, что указанная небрежность послужила одной из причин того, что фактически Хансбергер присвоил мне ту критику теории мезомерии, которой я никогда не высказывал, и полностью обошел мою действительную критику; что, критикуя мою новую структурную теорию, Хансбергер, не замечая того, обнаруживает «никчемность» теории мезомерии.

В этой статье я не намерен полемизировать с Хансбергером в его стиле. Я хочу остановиться только на указанных недоразумениях и тем самым продемонстрировать несостоятельность статьи Хансбергера, целью которой, по его словам, является «полная информация» научной общественности Запада о «теоретической химии в России», но которая в действительности дезинформирует ученых Запада.

---

* Л. Паулинг является автором того наиболее четкого варианта теории мезомерии, который известен под названием «теории резонанса». Хансбергер выражает признательность Л. Паулингу за критические замечания по материалам статьи и за написанное им подстрочное примечание.

** Я буду называть для краткости известные под указанными названиями теории теорией мезомерии. Сам Хансбергер считает это название наиболее удачным.

Как сказано выше, Хансбергер отвергает русскую критику теории мезомерии как чисто пасквильную. Хансбергер пишет, что интерпретация русскими химиками понятия резонанса в реальном смысле колебательного взаимоотношения составляющих суперпозицию структур неверна — это заведомо фиктивное понятие введено только для удобства рассуждений; что указанные структуры (речь идет об общепринятых структурно-электронных формулах с локализованными в одном или двух атомах электронными орбитами) используются в теории мезомерии в значении фиктивных символов, описывающих в их совокупности одно, промежуточное между ними, реальное соединение — мезомерный гибрид *; что, следовательно, противопоставление русскими теории мезомерии, как теории многоструктурности молекулы, теории химического строения, как теории одноструктурности молекулы, и опровержение таким путем первой теории, безусловно несостоятельно, является плодом шовинизма и пр.

По той ведущей роли, которая отводится мне Хансбергером в критике теории мезомерии, и по тому признаку, что о никакой другой критике «русскими химиками» теории мезомерии в статье Хансбергера не упоминается, выходит, что автором указанной критики являюсь я. Однако никогда и нигде я не выступал с приведенной критикой. Наоборот, я всегда говорил ранее и повторяю вновь, что используемые в теории мезомерии для описания одной молекулы наборы структурно-электронных формул выражают одну структуру — «мезомерного гибрида». Таким образом, у меня нет расхождений с Хансбергером по указанному пункту и его возражения против приведенной им критики никак не опровергают моей действительной критики.

Во избежание дальнейших недоразумений, мне кажется полезным изложить здесь мою действительную критику в наиболее краткой и наглядной форме.

Я считаю несостоятельным утверждение фиктивности общепринятых структурно-электронных формул с локализованными в одном или двух атомах электронными орбитами.

Истинность указанных формул, как однозначных отражений химического строения частиц, неопровержимо свидетельствуется соответствием их числа числу реальных химических частиц — устойчивых (наблюдаемых в «веществах») и неустойчивых (наблюдаемых в качестве промежуточных продуктов реакций) молекул, атомов, простых и сложных ионов, радикалов, биполярных ионов, бирадикалов, комплексов; эта истинность свидетельствуется почти столетней практикой предсказания по этим формулам возможности существования сотен тысяч еще неизвестных веществ, а также разнообразных реакций, протекающих по ионным и радикальным, таутомерным и нетаутомерным, прямым и комплексным, ступенчатым и цепным механизмам. Очевидно, что выраженная в указанных формулах локализация электронных орбит в одном или двух атомах (больше ничего эти формулы непосредственно не выражают) имеет значение объективного закона многообразия химических частиц — закона химического строения.

Надо прибавить к этому, что закон локализации электронных орбит в одном или двух атомах обосновывается не только вышеприведенными экспериментальными данными, но и теоретически. Локализация связей в молекулах по правилам валентности необъяснима вне признания того, что дублет ковалентной связи локализован в двух атомах (правило дублета); того, что электрон не может образовывать более одной ковалентной связи («насыщаемость связей», «запрет Паули»).

Посмотрим теперь, как относится к указанным закону многообразия частиц и его теоретическим обоснованиям мезомерное утверждение фиктивности структурно-электронных формул (т. е. утверждение делокализации электронных орбит и химических связей в частицах).

Легко показать, что теория мезомерии совершенно беспомощна в объяснении того, почему реальное многообразие частиц соответствует числу структурно-электронных формул с локализованными в одном или двух атомах орбитами, а не беспредельно большому числу возможных мезомерных гибридов с делокализованными во всех атомах орбитами. Это признают сами теоретики мезомерии. Чтобы выйти из положения, они (например, Хансбергер) предоставляют подбор фиктивных структур для описания гибридов «интуиции химика». В качестве подспорья Хансбергер рекомендует пользоваться фиктивным понятием «энергии резонанса», которая определяет бо́льшую устойчивость гибридов по сравнению с фиктивными структурами; Хансбергер указывает, что: «Эта выдуманная концепция резонанса, несмотря на исключительную ее произвольность, является очень полезной».

Никак не может быть обосновано утверждение фиктивности структурно-электронных формул и с теоретической стороны. Часто используемое суждение о том, что делокализация электронных орбит («размазанность» электронов во всех атомах молекулы) является неизбежным следствием волновых свойств электронов (такое суждение позволяет неправомерно рекомендовать теорию мезомерии в качестве квантово-механической теории в химии) не выдерживает критики: если бы это было так, химический мир представлял бы собой не совокупность дискретных, скачкообразно взаимопревращающихся частиц, но сплошное электронное облако, начиненное атомными ядрами. Делается попытка спасти положение путем ограничения утверждения фиктивности

* Ингольд, в отличие от Паулинга, использует сокращенную запись: берется одна из формул, а остальные обозначаются на ней изогнутыми стрелками.

структурно-электронных формул в пределах валентно-изомерных структур, якобы тождественных по ядерным конфигурациям; однако нет ни одной структурно-электронной формулы, которая не была бы валентно-изомерной понизированным или расщепленным формулам, и, следовательно, не могла бы быть включенной в суперпозицию в качестве фиктивного символа *. Единственным якорем спасения оказывается опять-таки фиктивное по условию понятие резонанса, создающее иллюзию реальности фиктивных по условию структурно-электронных формул **; эта иллюзия смазывает противоречие утверждения фиктивности указанных формул факту их соответствия реальному многообразию частиц и маскирует теоретическую несостоятельность теории мезомерии.

Таким образом оказывается, что заведомо фиктивное понятие резонанса (или указанные, подменяющие его понятия) определяет жизнеспособность теории мезомерии. Но из этого следует, что фиктивна сама теория мезомерии.

Любопытно, что вынужденный подчеркнуть фиктивность понятия резонанса, Хансбергер пишет: «— хотя фиктивные структуры... не существуют нормально в состоянии покоя, реакции... прекрасно объясняются принятием того, что во время реакции гибрид переходяще образует активную форму (одну из фиктивных по условию структур— *Г. Ч.*) и что эта форма... является действительно той формой, в которой вещество участвует в реакции». Отсюда следует, что вне фиктивного по условию понятия резонанса понятие фиктивности структур приобретает значение их неустойчивости, что речь идет о неустойчивых частицах промежуточных продуктов, в которые превращается данное вещество в механизмах тех или иных конкретных его реакций. Здесь от теории мезомерии, как теории фиктивности структурно-электронных формул,— ничего не остается. «Теория» мезомерии оказывается просто «удобным» формальным приемом обхода трудностей определения химического строения вещества, взаимного влияния атомов в его молекуле*** и соответствующих механизмов его реакций—путем описания вещества не одной структурно-электронной формулой, но их набором. Именно только для придания видимости правомерности указанному «удобному» приему и придумана его псевдонаучная теоретическая надстройка из взаимоисключающих понятий фиктивности структурно-электронных формул и резонанса (возмущения, вырождения, взаимного влияния и т. п.) в отвечающих этим формулам структурах.

Теоретики мезомерии, в том числе Хансбергер, охотно признавая произвольность их теории, всячески утверждают, что эта произвольность неизмеримо перекрывается практической пользой теории мезомерии.

Однако действительно ли так «удобен» или «полезен» указанный прием, чтобы ради него стоило предпочесть научной теории схоластику?

Ответ на этот вопрос может быть только отрицательным.

Еще Бутлеров писал, что факты, не укладывающиеся в существующие теории, наиболее ценны для науки, так как они требуют развития теории. В настоящее время накопилось много фактов, которые требуют либо замены общепринятых однозначных формул веществ другими однозначными формулами, либо объяснения особенностей химических свойств веществ взаимными влияниями атомов в их молекулах и механизмами их реакций в тех или иных конкретных условиях. Все эти факты нуждаются в научной интерпретации, в дальнейшем развитии теорий химического строения частиц взаимного влияния атомов в частицах и механизмов реакций.

Если учесть сказанное, то окажется, что теория мезомерии не только не полезна, но вредна. «Удобство» приема «объяснения» любых свойств вещества путем формального включения в описывающий его набор подходящих структурно-электронных формул тормозит развитие теорий химического строения, взаимного влияния атомов и механизмов реакций. Но это еще полбеды. Вторая половина заключается в том, что вышеописанная псевдонаучная теоретическая надстройка указанного приема, в ее многочисленных терминологических вариантах, создает величайшую путаницу в химической

---

* Стоит ли добавлять к этому, что любые валентно-изомерные структуры отличны по ядерным конфигурациям (несовместимы при наложении) и что вообще раздельное многообразие веществ определяется не спонтанной устойчивостью ядерных конфигураций (свободное вращение по осям простых связей), а спонтанной устойчивостью распределений электронных орбит и связей в молекулах (раздельное существование стереоизомеров обусловлено тем, что их отождествление сопряжено с необходимостью разрывов и замыканий связей).

** В других вариантах теории мезомерии взамен понятия резонанса используются понятия возмущения, вырождения, взаимного влияния, сопряжения, усреднения и т. п. От этого существо дела, конечно, не меняется — ясно, что в фиктивных структурах не может быть никаких, сопровождающихся выигрышем энергии, реальных действий.

*** Понятие взаимного влияния атомов А. М. Бутлерова и В. В. Марковникова приобрело ныне значение всеобщего электростатического взаимодействия различных по электрофильности атомов в молекулах, индуктивно передающегося по цепям атомов; это взаимодействие определяет полярные состояния связей в химических структурах, а следовательно, и те или иные особенности в свойствах веществ.

теории и направляет по ложному пути нарождающуюся квантовую механику молекул («квантовую химию»).

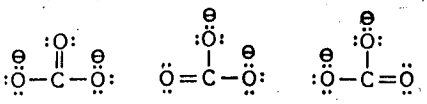
Последняя глава статьи Хансбергера посвящена ожесточенной критике моей новой структурной теории. Эта ожесточенность объясняется тем, что мной показана возможность устранения всех несоответствий в физических состояниях и химических свойствах молекул общепринятым их формулам — в пределах однозначных для каждого вещества структурно-электронных формул (с учетом взаимного влияния атомов и механизмов реакций); «попытка русских создать свою собственную теорию взамен теории резонанса» (см. выше) отнимает у теории мезомерии ту единственную соломинку («полезность»), за которую она держится.

Я не имею возможности в этой краткой статье изложить сколько-нибудь подробно содержание новой структурной теории, с которой следует ознакомиться по списку литературы, приведенному в конце статьи. Отмечу только, что новая структурная теория противоположна теории мезомерии ее методом выражения каждой химической частицы однозначной структурно-электронной формулой, прямо и истинно отражающей распределение химических связей и электронных орбит в частице, т. е. ее химическое строение. Вслед за Бутлеровым, я считаю, что рациональная формула вещества должна непосредственно выражать только химическое строение его частицы, но никак не возможные множественные ее физические состояния или химические свойства, суждения о которых по этой формуле опосредствованы нашими знаниями о зависимости таковых от химического строения. Из этого следует, что, соответствуя методологически структурной теории Бутлерова, моя новая структурная теория является ее современной электронной модификацией.

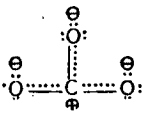
По той же причине краткости статьи, я вынужден обойтись без подробного рассмотрения критики Хансбергера в адрес новой структурной теории. Поскольку Хансбергер опровергает мою теорию путем тех доказательств несостоятельности моей формулы бензола, ошибочность которых была уже показана в моих прежних статьях (см. выше), с этими статьями следует познакомиться не по цитатам Хансбергера, а непосредственно. Укажу лишь на то, что, даже если бы Хансбергеру удалось доказать несостоятельность моей формулы бензола (чего нет в действительности), то это не означало бы опровержения новой структурной теории, но только необходимость замены указанной формулы другой однозначной формулой: в вышеописанных методологических пределах новой структурной теории возможны различные решения по тем или иным частным вопросам.

Полезно все же показать здесь, каким образом критические стрелы Хансбергера попадают не в назначенную цель — новую структурную теорию, а в защищаемую им теорию мезомерии.

Не только «полезность», но даже «необходимость» теории мезомерии Хансбергер демонстрирует тем, что свойства многих веществ не могут быть отражены в однозначных формулах, но неизбежно требуют описания этих веществ наборами фиктивных структур образующих при их наложении одну реальную структуру, например:

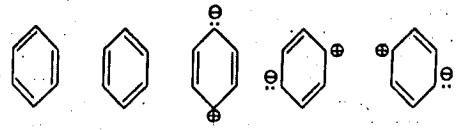


Осуществим не декларативное, а действительное наложение «фиктивных структур» и посмотрим, что получится:

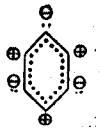


получится как раз та формула, которая используется в новой структурной теории для выражения карбонат-иона.

Как известно, в теории мезомерии бензольное ядро описывается пятью фиктивными структурами, мыслимыми в наложении:



наложим их также, и увидим, что получится как раз та моя формула бензольного ядра



которая отвергается Хансбергером (пунктирные черточки означают в формулах новой структурной теории электровалентные связи).

Таким образом теория мезомерии не только не является теорией, но не является и «необходимым» или «полезным» приемом описания частиц.

В заключение статьи несколько слов о суждениях Хансбергера по поводу чрезмерного шовинистического восхваления русскими химиками А. М. Бутлерова и о соответствии теорий мезомерии и химического строения.

Хансбергер считает, что создание структурной теории—дело рук «большой тройки», в составе Купера, Кекуле и Бутлерова, и выражает сожаление по поводу того, что имя последнего недостаточно оценено в западной науке. Примем к сведению этот великодушный жест и посмотрим, каково положение дела в действительности.

Было бы нелепо утверждать, что в создании структурной теории не являются необходимыми ступенями открытие Франкландом правил валентности, установление Кекуле четырехвалентности углерода, создание Купером первых валентных «рациональных» формул и обнаружение Либихом явления изомерии. Однако нельзя не признать и того, что ни Франкланд, ни Кекуле, ни Купер, ни Либих не понимали структурного значения «рациональных» формул и не знали, как ими пользоваться.

Выразителем общего мнения по этому поводу был в то время Кекуле, который писал: «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, что они являются 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 существующих соединениях» [8]. Как известно, в соответствии с этим, Кекуле считал возможным выражать одно вещество набором «рациональных» формул — фиктивных в смысле отражения строения молекулы, но удобных для выражения того или иного способа получения или химического свойства вещества («метаморфоз тел»).

Иная точка зрения на значение «рациональных» формул была высказана Бутлеровым, который писал: «Мы не знаем той связи, которая существует внутри сложной частицы между взаимным химическим действием атомов, ее составляющих, и их механическим размещением..., но тем не менее, даже и тогда, если мы оставим в стороне самое понятие о физических атомах, нельзя будет отрицать, что химические свойства сложного тела условливаются преимущественно химическим отношением элементов, его составляющих... Известное правило, гласящее, что натура сложной частицы определяется натурой, количеством и расположением элементарных составных частей, я считал бы возможным покамест изменить следующим образом: химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением... Если попытаться теперь выразить его (химическое строение) нашими формулами, то формулы эти будут хотя еще не вполне, но до известной степени настоящими рациональными формулами. Для каждого тела будет возможна, в этом смысле, лишь одна рациональная формула, и когда сделаются известными общие зависимости химических свойств тел от их химического строения, то подобная формула будет выражением всех этих свойств» [9]. В соответствии с этим Бутлеров считал необходимым выражать каждое вещество одной «рациональной» формулой, истинно и однозначно отражающей химическое строение его молекулы и позволяющей судить о его свойствах в той мере, в какой известны зависимости свойств вещества от химического строения его молекулы.

В приведенных цитатах из трудов Кекуле и Бутлерова изложены принципиально различные определения значения «рациональных» формул («формулы свойств» и «формулы строения»). В них изложены также и соответствующие указанным определениям противоположные методы Кекуле и Бутлерова—многозначного и однозначного выражения молекул рациональными формулами.

Я считаю возможным обойтись здесь без сравнения достоинств указанных определений значения «рациональных» формул или преимуществ соответствующих этим определениям методов. Обратимся к истории — лучшему судье в столь сложных вопросах. История свидетельствует, что за последующие почти сто лет содержание работы химиков заключается в основном в установлении однозначных «рациональных» формул веществ и в синтезе новых веществ, возможность существования которых предсказана по однозначным «рациональным» формулам; история свидетельствует также, что, поскольку численное соответствие «рациональных» формул реальному многообразию веществ доказано синтезом предсказанных по этим формулам сотен тысяч веществ, эти формулы являются не многозначными символами свойств веществ, но однозначными истинными отражениями строения их молекул.

В вышеприведенных цитатах из трудов Кекуле и А. М. Бутлерова выражены не только указанные противоположные определения и методы, но и те противоположные понятия строения молекул, из которых неизбежно следуют эти определения и методы.

Понятие Кекуле (и других оппонентов Бутлерова) о взаимоотношениях атомов в молекулах было чисто механическим — под строением молекул понималось только пространственное размещение атомов в молекулах относительно друг друга (см. приведенную цитату). Бесплодность теории Кекуле, как раннего — структурного прообраза мезомерной теории *, была предрешена тем, что в ней была сделана попытка механистического решения структурной проблемы в пределах чисто пространственных представлений, вне учета специфической химической закономерности взаимоотношений атомов в молекулах.

Только бутлеровское понятие химического строения, как некоторой специфической надмеханической закономерности отношений атомов в молекулах, по свидетельству истории, оказалось истинным. Вместе с вышеописанными определениями значения структурных формул и методом их использования, понятие химического строения образует ту теорию химического строения (называемую обычно структурной теорией), все перечисленные основы которой четко взаимообусловлены и созданы гением А. М. Бутлерова и которая уже почти сто лет является путеводной звездой химиков всего мира.

Если бы Хансбергер потрудился ознакомиться с титаническим трудом Бутлерова по созданию его теории и по борьбе с его заблуждающимися оппонентами, он убедился бы, что великодушный жест с «большой тройкой» неуместен, что, возвеличивая имя Бутлерова, советские химики отдают лишь свой долг одному из гениальных ученых мира — создателю химической теории как таковой.

Рассмотрим теперь тезис Хансбергера о соответствии теории мезомерии теории химического строения Бутлерова.

Этот тезис обосновывается тем, что метод выражения строения молекулы набором формул химического строения не означает ее многоструктурности. При этом Хансбергер не замечает, что, в отличие от Бутлерова, под строением молекулы он разумеет не химическое, а пространственное ее состояние, что рациональную формулу он рассматривает не как истинное однозначное отражение химического строения молекулы, а как фиктивный символ одного из множественных ее свойств, что соответственно он выражает молекулу не одной формулой, но их набором. Хансбергер не замечает, что методологически теория мезомерии является электронной модификацией не теории Бутлерова, а теории Кекуле (см. выше), и что, следовательно, его великодушная оценка «вклада Бутлерова» в химическую теорию нелогична. Хансбергер не замечает, что методологически электронной модификацией теории Бутлерова является общепринятая электронная теория, в которой каждая молекула выражается однозначной структурно-электронной формулой и которая, ради акцентирования ее методологического соответствия структурной теории Бутлерова, названа мной новой структурной теорией.

Я надеюсь, что эта статья будет внимательно прочитана моими оппонентами, поможет им понять и исправить их ошибки и что она будет способствовать успешному развитию химической теории и практики.

Поступила
20.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Hunsberger, Chem. Educ., № 10, 504, 1954,
2. Г. В. Челинцев, Журн. общ. химии, 22, 350, 1952; Изв. АН СССР, ОХН, 190, 1952.
3. Г. В. Челинцев, Журн. физ. химии, 24, 1273, 1950.
4. Г. В. Челинцев, Изв. АН СССР, ОХН, 410, 1949; 536, 1950; Вопросы философии, № 2, 169, 1950; № 6,190, 1953. Очерки по теории органической химии, Госхимиздат, 1949. Шесть теоретических лекций по курсу органической химии, Изд-во ВАХЗ им. К. Е. Ворошилова, 1953.
5. Стенографический отчет Всесоюзного совещания «Состояние теории химического строения в органической химии», Изд-во АН СССР, Москва, 1952.
6. Резолюция Всесоюзного совещания «Состояние теории химического строения в органической химии», Журн. общ. химии, 21, 1729, 1951.
7. Резолюция по докладу комиссии ин-та Органической химии АН СССР, Усп. химии, 19, 529, 1950.
8. A. Kekule, Lehrbuch, 1, 157, 1859—1861.
9. А. М. Бутлеров, Ученые записки Казанского университета, вып. 1, отд. 1, стр. 1, 1862; Избранные работы по органической химии, Изд-во АН СССР, Москва, 1951, стр. 71, 72, 78.

* В электронной модификации теории мезомерии под строением молекулы понимается пространственное размещение электронной плотности и ядер, без учета химических отношений электронов и ядер — электронного состава атомов в молекулах.