

that as the sands of the mortars the local rocks had been used, representing the various volcanites with chemical (hydraulic) activity.

The feasibility of manufacturing of the required type of mortar on the basis of the sands, selected by their chemical activity without cement employment, has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Багдасарян Л. Б., Захаров Л. А. — О природе активных минеральных добавок вулканического происхождения, Сб. тр. ЕрПИ, сер. хим., Ереван, 1971, т. 34, вып. 3, с. 169.
2. Турричани Р. — Вопросы химии пуццоланов, в кн. «Химия цемента», под ред. Тейлора Х. Ф. М., Стройиздат, 1969, с. 353.
3. Исраелян В. Р. — ДАН АрмССР, 1984, т. 29, № 3, с. 130.
4. Ли Ф. М. — Химия цемента и бетона. М., Гостройиздат, 1961, с. 645.
5. Попкова Л. П., Геворкян Х. О., Мchedлов-Петросян О. П. — Изв. АН АрмССР, сер. техн., 1964, т. 17, № 2, с. 61.

Армянский химический журнал, т. 41, стр. 194—208 (1988 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

СТРУКТУРНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ И ВОПРОСЫ ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИИ

Н. П. ГАМБАРЯН

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 21 VII 1987

Проводится методологический анализ структурных понятий химии.

Понятия химической связи, гибридизации и заряда атома в молекуле рассматриваются с точки зрения их соответствия химической реальности. Намечаются границы применимости этих понятий и, в частности, обсуждается возможность распространения понятий химической связи и эффективного заряда на область π -комплексов переходных металлов.

1. В в е д е н и е

Как во всякой экспериментальной науке, в химии в процессе ее развития появляются теоретические концепции, вырабатываются теоретические понятия. В прошлом веке этот путь привел к поразительным успехам. Действительно, в самом начале века, в 1803 г., Дальтон пришел к понятию атома [1]. И уже очень скоро, в 1811 г., Авогадро совершенно четко сформулировал понятие о молекуле [2а]. Правда, современниками он понят не был, и широкое признание его взгляды получили только тогда, когда, опираясь на них, Канницаро критически

рассмотрел полувековое развитие химии (конгресс в Карлсруэ, 1860 г.) [26]. Одновременно Бутлеров, используя многие замечательные догадки своих предшественников, придал законченный, стройный вид теории химического строения [3]. А после работы Вант-Гоффа (1874 г.) [4а] можно сказать, что химия не только знала о существовании атомов и молекул, но и хорошо представляла себе их пространственное и химическое строение. Не говоря уже о том, что открытие Периодического закона с логической неизбежностью влекло за собой представление о сложном строении атомов.

Любопытно сравнить эти успехи с тем, что происходило в физике. И в физике пробивали себе дорогу атомистические представления. Борьба была бурной и шла с переменным успехом, и как раз к концу века казалось, что победа на стороне энергетики [5—9], а не главного борца за атомистику Больцмана [10]. Атмосфера 80-ых и 90-ых годов XIX столетия отражена в высказывании: трудно тогда было восстать против авторитета таких людей, как Вильгельм Оствальд, Георг Гельм, Эрнст Мах [11].

И все же, отдавая должное гениальной проницательности химиков XIX столетия, не следует забывать, что успехи химической теории касались вопроса, как устроено вещество, а на вопрос, почему оно устроено таким образом, ответа не было. Природа сил химического сродства оставалась непонятной.

2. Химическая связь

Ответ на вопрос, почему между атомами в молекуле возникает связывание, какие силы удерживают атомы вместе, был получен только тогда, когда сразу вслед за созданием квантовой механики была рассчитана молекула водорода [12].

Оказалось, что никаких особых, специально химических сил нет, что атомы в молекуле связываются исключительно в результате обычных электростатических сил притяжения между отрицательно заряженными электронами и положительными ядрами, притяжения по закону Кулона. Но вот электроны под действием этих сил движутся по законам не классической, а квантовой механики. Они не двигаются по траекториям, их движение нельзя характеризовать определенными положением и скоростью. Оно характеризуется волновой функцией.

Волновая функция основного состояния атома водорода сферически симметрична, это хорошо известная *s*-орбиталь. Это функция в пространстве, квадрат которой определяет плотность электронного облака в атоме водорода.

В молекуле водорода электроны находятся не на атомных, а на молекулярной орбитали ψ , охватывающей оба атома водорода. Приближенно ее можно представить [13а] как сумму атомных орбиталей φ_1 и φ_2 (рис. 1а)

$$\psi = (\varphi_1 + \varphi_2)/N$$

Плотность электронного облака определяется квадратом молекулярной орбитали

$$(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + 2\varphi_1\varphi_2)/V^2$$

Члены φ_1^2 и φ_2^2 соответствуют электронным облакам атомов, но самым замечательным в этом выражении является член $2\varphi_1\varphi_2$ — так называемый интерференционный член. Из-за него плотность электронного облака в молекуле не равна суммарной плотности атомных облаков, облако деформировано, а именно, в области между атомами, где величина интерференционного члена заметна, возникает избыток электронной плотности. Отрицательное облако стягивает положительные ядра. Образуется двухэлектронная, двухцентровая химическая связь.

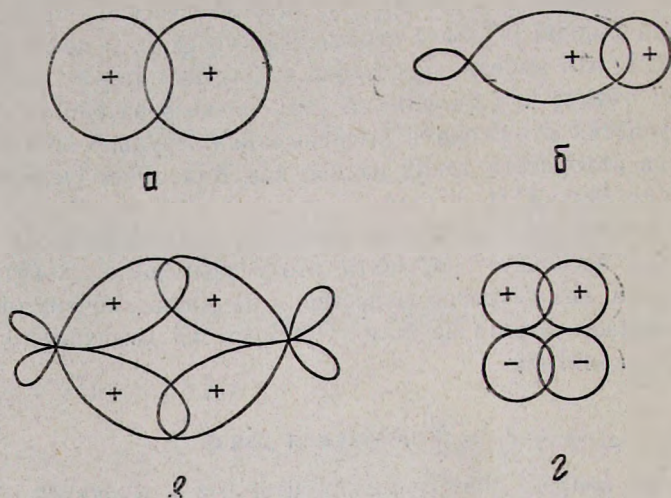


Рис. 1. Двухцентровые связи: а) связь Н—Н в водороде, б) связь С—Н в метане, в) две изогнутые связи С—С в этилене, г) π -связь С—С в этилене.

Это, конечно, очень грубое описание, но в нем отражено одно из самых существенных отличий квантовой механики от классической [14], в результате которого складывать надо волновые функции, а не плотности. И это приводит к такому электронному облаку, которое обеспечивает химическую связь.

Хотелось бы подчеркнуть тот факт, что деформация электронного облака невелика. При удалении от ядра плотность электронного облака очень быстро убывает, и на середине связи суммарная плотность атомных облаков минимальна. Не следует думать, что химическая связь возникает из-за появления максимума электронной плотности в середине связи, нет, деформация электронного облака сводится только к тому, что минимум не так глубок. Связанная с образованием химической связи деформация электронного облака еле заметна, а велики электростатические силы. Мы не осознаем величины электростатических сил, потому что очень малы заряды, с которыми приходится сталкиваться. Представление о силе электростатического притяжения может дать следующий мысленный эксперимент: допустим, что удалось разбить один моль водорода и поместить все протоны на Северный полюс в Ледовитый океан, а все электроны на Южный полюс в Антарктиду. Притяжение между разнесенными так далеко протонами и электронами только одного моля водорода превысило бы 200 тонн.

После расчета молекулы водорода природа сил химического сродства стала совершенно ясной, но химия, естественно, не могла ограничиться тем, что вопрос о химической связи в молекуле водорода решен с исчерпывающей точностью и полнотой [15]. Химии нужна теория, которая могла бы описать свойства всех молекул. И важнейшим шагом на пути построения такой теории был перенос понятия двухэлектронной, двухцентровой химической связи и на другие молекулы. Рассмотрим этот перенос на примере метана.

У углерода четыре валентные орбитали: одна *s*-орбиталь и три *p*-орбитали. Если завязать три *p*-орбитали в связи с тремя первыми атомами водорода, то для связи с четвертым атомом водорода останется *s*-орбиталь углерода. Но ведь в метане все атомы водорода равноправны, следовательно, с таким же успехом *s*-орбиталь могла бы связаться не с четвертым, а с третьим, вторым или первым атомом водорода, и т. к. все эти четыре структуры совершенно эквивалентны, то нельзя отбросить ни одну из них, и надо решать задачу на резонанс четырех структур. Это достаточно сложная задача. К счастью, решение ее можно значительно упростить, если заранее скомбинировать атомные орбитали углерода и построить из одной *s*-и трех *p*-орбиталей четыре новые эквивалентные гибридные sp^3 -орбитали [16, 17]. Эти гибридные орбитали направлены по осям тетраэдра, каждая к своему атому водорода. Структура, в которой связи завязываются между атомами водорода и направленными именно на них гибридными орбиталями, настолько выгоднее тех структур, в которых водород связывается с «чужими» орбиталями, что последние можно отбросить. Не надо рассматривать резонанс четырех структур, достаточно ограничиться только одной. Но, самое главное, можно с хорошей степенью приближения решать не пяти-, а двухцентровую задачу [136] для связи C—H, построенной из одной тетраэдрической орбитали и атомной орбитали соответствующего атома водорода (рис. 16). Остальные атомы водорода будут связаны с углеродом точно такими же связями.

Особенно заметны удобства гибридизации при переходе к большим молекулам. Ведь с ростом молекулы количество резонансных структур, которые надо рассматривать без гибридизации, растет с астрономической быстротой. Пользуясь же тетраэдрическими орбиталями, можно непринужденно перенести на все соединения насыщенного углерода понятие двухэлектронной, двухцентровой химической связи и ограничиться для описания самой большой молекулы только одной структурой.

И все же, несмотря на несомненные удобства понятия о гибридизации, вот уже полвека то там, то тут, то с большим, то с меньшим ожесточением возникают споры о гибридизации. В основном содержание их сводится к вопросу о том, что такое гибридизация: математический прием или явление.

Гибридизация очень упрощает рассмотрение, но результаты расчета молекул не зависят от того, используем ли мы в нем базис гибридных или атомных орбиталей. И, значит, никакой эксперимент не сможет ответить на вопрос, есть ли гибридизация «на самом деле»?

Эксперимент не может помочь в выборе между двумя математически эквивалентными описаниями. Выбор диктуется целесообразностью. В то же время сам факт, что с помощью тетраэдрической гибридизации удается так хорошо описывать насыщенные соединения углерода, говорит о том, что она адекватно отражает основные стороны их строения.

Но с гибридизацией связаны трудности и другого рода. Мы вернемся к ним ниже.

А сейчас перейдем к описанию ненасыщенных соединений. Начнем с этилена. В этилене атомы углерода связаны двумя связями. Построим их из тетраэдрических орбиталей. Эти орбитали направлены не по линии связи, а под углом к ней (рис. 1в). Связи изогнуты, перекрывание хуже, и двойная связь в этилене слабее, чем сумма двух простых связей. Из рисунка видно, что связь укорочена, а если вывернуть группы CH_2 из плоскости, то перекрывание тетраэдрических орбиталей еще ослабится, связи начнут рваться, это невыгодно, и в этилене нет свободного вращения, молекула сохраняется плоской. Это старое, еще доквантово-химическое описание, основанное на Вант-Гоффовском представлении о тетраэдрическом углероде [46]. Его энергично отстаивал Полинг [18]. Но, несмотря на страстную запальчивость Полинга, общепринятым является другое описание. Считается, что в этилене s -орбиталь углерода комбинируется только с двумя p -орбиталями, при этом образуются три эквивалентные, лежащие в плоскости под 120° друг к другу тригональные sp^2 -гибридные орбитали, они обеспечивают σ -связи $\text{C}-\text{H}$ и σ -связь $\text{C}-\text{C}$. При этом у каждого атома углерода остается одна p -орбиталь с осью, перпендикулярной плоскости молекулы (рис. 1г). Эти p -орбитали перекрываются по π -способу и образуют вторую связь между атомами углерода: π -связь. π -Перекрывание слабее и π -связь слабее σ -связи, поэтому прочность двойной связи меньше прочности двух простых связей. При сближении атомов π -перекрывание увеличивается, поэтому π -связь стягивает атомы, связь укорочена. Если выводить группы CH_2 из плоскости, π -перекрывание нарушается, π -связь начинает рваться, поэтому нет свободного вращения, молекула сохраняется плоской [19, 20]. Как видно, свойства двойной связи объясняются и при этом описании. Более того, оба описания отражают не только важнейшие свойства двойной связи, они одинаково отражают все ее свойства, потому что математически они просто эквивалентны [21]. Следовательно, никакой эксперимент не может различить их, не может разрешить вопрос, какие же «на самом деле» орбитали у углерода в этилене: тетраэдрические, тригональные, или вообще не гибридизованные.

Преимущества σ, π -описания обнаруживаются при переходе к большим сопряженным и ароматическим молекулам.

С помощью тригональных орбиталей углерода строится плоский σ -скелет этих молекул, а из p -орбиталей строятся молекулярные π -орбитали, охватывающие всю ненасыщенную систему. На них располагаются π -электроны. π -Электронное облако в известном смысле независимо от скелета, его можно рассматривать отдельно [22]. Понятно,

как это упрощает изучение свойств ненасыщенных систем, ведь все самые важные и интересные особенности больших сопряженных молекул определяются свойствами именно π -электронов.

Поскольку σ, π -описание математически эквивалентно описанию с помощью тетраэдрического углерода, то теоретически ясно, что можно было бы получить те же результаты и с помощью последнего. Но при этом описание страшно усложнилось бы, потеряло бы всякую прозрачность. Так что никто этого не делал, даже сам Полинг. Остается дословно повторить то, что мы сказали о тетраэдрической гибридизации: сам факт, что с помощью тригональной гибридизации удастся так хорошо описывать сопряженные соединения, говорит о том, что она адекватно отображает основные стороны их строения.

А теперь обратим внимание на следующее: с помощью тетраэдрических sp^3 -гибридных орбиталей строятся двухэлектронные, двухцентровые σ -связи насыщенного атома углерода. С помощью тригональных sp^2 -гибридных орбиталей строятся двухэлектронные двухцентровые σ -связи, образующие σ -скелет сопряженных и ароматических молекул. Из p -орбиталей углерода в этих молекулах двухцентровые связи не строятся, а строятся молекулярные π -орбитали, охватывающие всю сопряженную систему, т. е. при описании π -электронного облака сопряженных молекул отказываются от понятия двухцентральной связи. Отказ от основного и самого плодотворного химического понятия, естественно, может быть только вынужденным. Этот отказ вынужден тем, что если в линейных сопряженных системах еще и остается какое-то «воспоминание» об отдельных связях, правда очень искаженных, измененных иногда до неузнаваемости, то в ароматических системах об отдельных связях уже и говорить нечего. π -Электронные системы ароматических молекул представляют собой единое целое, их не удастся естественно разбить на отдельные локализованные связи.

А как в насыщенных системах? Все ли так уж прозрачно с отдельными, локализованными, двухцентровыми связями? Вернемся к метану. Определим прочность четыре эквивалентных связей C—H метана.

В молекуле водорода прочность связи определяется затратой энергии на разрыв связи, на диссоциацию молекулы на два изолированных атома водорода. При отрыве от метана атома водорода затрачивается 100 ккал/моль*, при отрыве второго—90, при отрыве третьего—120 и четвертого—80 ккал/моль [23]. Сейчас нас не интересует, почему различаются, и так сильно, эти числа. Нас интересует другое. Мы знаем, что в метане все связи C—H одинаковы, хотим знать прочность этих одинаковых связей и вдруг наталкиваемся на трудность. Причем трудность вовсе не в измерении прочности связи, трудность в том, что считать прочностью связи C—H в метане. Совершенно естественное, однозначное определение, что такое прочность связи, при переходе от молекулы водорода к метану перестает работать, отвечает не на тот вопрос. Определение перестает быть однозначным. Дадим другое определение: сложим приведенные числа и разделим на 4, т. е. примем за

* Приводятся округленные значения.

прочность связи среднюю прочность, благо все связи эквивалентны. Ну а если один из водородов заменить на хлор, нельзя же усреднять прочности неодинаковых связей. Приходится снова изменить рецепт. Сделать, например, так: оценить прочность связи $C-H$ из метана, прочность связи $C-Cl$ из четыреххлористого углерода и приписать эти прочности связям $C-H$ и $C-Cl$ в хлористом метиле. Именно такая логика лежит в основе всевозможных аддитивных схем. Ну а если сумма полученных таким образом прочностей связей отличается от экспериментальной суммарной прочности связей в CH_3Cl , то вводится поправка на взаимодействие связей, какой-нибудь инкремент. Таким и был классический ход исследования: изучались свойства отдельных связей, изучалось взаимное влияние связей. Основанием для такой логики исследования служит тот факт, что эти взаимные влияния достаточно слабы.

Обратим внимание на то, что мы рассмотрели три молекулы H_2 , CH_4 и CH_3Cl и нам пришлось три раза изменить определение прочности связи. Следует подчеркнуть, что это отнюдь не случайно. Тут можно бы сделать выводы из всего сказанного, но сначала вернемся еще раз к метану.

Итак, мы описали метан с помощью четырех совершенно одинаковых и более или менее независимых связей $C-H$. Рассмотрим фотоэлектронный спектр метана. В области ионизации валентных электронов наблюдается пик при 23 эВ и система пиков при 14 эВ. Толкование спектра прозрачно. Пик при 23 эВ соответствует ионизации с молекулярной орбитали, построенной из s -орбитали углерода и симметричной комбинации атомных орбиталей всех атомов водорода. Пики при 14 эВ соответствуют ионизации с трех молекулярных орбиталей одинаковой энергии, построенных из p -орбиталей атома углерода и соответствующих по симметрии комбинаций атомных орбиталей водородов [24]. Все совершенно ясно, но где же тетраэдрическая гибридизация и четыре одинаковых связи? Стоит ли повторять, что мы получили бы те же потенциалы ионизации, если бы исходили в расчете не из атомных, а из гибридных орбиталей? Только решение стало бы сложным и картина запутанной. Так что при изучении ионизации метана представление о четырех связях $C-H$, о гибридизации не только бесполезно, но и вредно.

Вот теперь подведем итоги.

Всякая молекула представляет собой связанную силами электростатического взаимодействия единую систему, построенную из относительно малоподвижных ядер и облака быстро движущихся электронов. Достижения современной расчетной техники позволяют очень точно рассчитывать все свойства молекул и гораздо более сложных, чем водород. Но такое целостное описание служит решению частных, конкретных задач. Оно совершенно не подходит в качестве основы для общей химической теории—теории, способной объяснить и предсказать основные свойства неограниченных множеств молекул. Такая задача разрешима только потому, что в сознании химика молекула состоит из частей. И главным химическим понятием является понятие о свя-

зиях, как тех основных структурных единицах, на которые расчленяются молекулы. Тетраэдрические гибридные орбитали идеально подходят для построения двухцентровых связей атома углерода в насыщенных соединениях. Они отражают и расположение этих связей в пространстве и их относительную независимость друг от друга. Для описания сопряженных молекул больше подходит тригональная гибридизация. Она позволяет построить двухцентровые связи σ -скелета, непринужденно отражает плоское строение этого скелета и объясняет относительную независимость π -электронного облака молекулы.

Однако мысленное разбиение целого на части всегда условно. Поэтому условно и понятие химической связи, условны и ее характеристики. Не удивительно, что ни для одного из свойств связей нет однозначного определения. Однозначного определения нет и для самого понятия связи. Условность понятия химической связи ярко проявляется в том, что целесообразность представления о связях углерода, о его гибридизации зависит не только от класса рассматриваемых молекул, но и от того, какое свойство молекулы изучается. При изучении химических свойств, ЯМР, ЯКР, ЭПР спектров, колебаний и т. д. представление о связях сохраняет всю свою ценность, но при облучении молекулы ультрафиолетовыми или тем более гелиевыми квантами, энергия которых гораздо больше энергии связей, молекула отвечает как целое. При изучении таких свойств молекул отпадает всякая нужда в представлении о связях, о гибридизации.

Понятие о двухэлектронной, двухцентральной связи используется не только в органической химии. С полным успехом оно используется и в элементоорганической химии непереходных элементов. Орбитали непереходных элементов III и высших периодов гораздо диффузнее орбиталей элементов II периода. Поэтому связи непереходных элементов III и высших периодов не так прочны, легко поляризуются и взаимодействие их друг с другом, а также с π -электронами и неподеленными парами довольно заметно. Жаль, что этот изменившийся характер и степень взаимодействия часто не учитываются. Из-за этого широко распространяются всякие, на наш взгляд, ложные концепции, вроде концепции о d -орбиталях [25]. Но в целом можно сказать, что эти взаимодействия не так уж сильны, и понятие о связи полностью сохраняет свою ценность для элементоорганических соединений непереходных элементов.

Что касается органических соединений переходных элементов, то считается, что для обширнейшего класса π -комплексов переходных металлов понятие связи неприменимо. Это мнение основано на том, что, например, в ферроцене $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ на одинаковом расстоянии от железа находится десять атомов углерода (рис. 2), а десять связей атом железа не может образовать, для этого у него не хватает ни электронов, ни орбиталей. Для описания электронного строения π -комплексов используется метод молекулярных орбиталей, но этот метод плохо приспособлен для перенесения результатов расчета одной молекулы на другие и для того, чтобы служить основой качественного языка химии.

В действительности π -комплексы переходных металлов можно описывать с помощью химических связей, но для этого понятие связи надо обобщить.

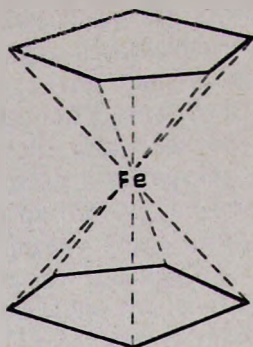


Рис. 2. Ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

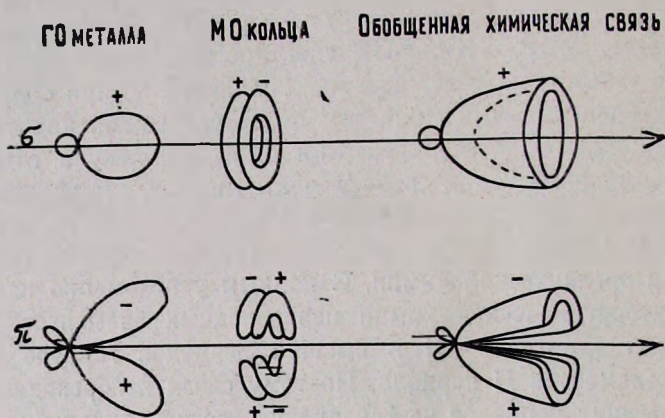


Рис. 3. Схема образования обобщенных химических связей σ - и π -типа.

Обобщенная химическая связь строится из орбитали металла и из подходящей по симметрии молекулярной π -орбитали лиганда. Так же, как и обычная связь, эта связь двухэлектронная, но не двухцентровая, потому что в ней роль второго партнера связи играет не атом, а π -система лиганда. На рис. 3 схематически изображены обобщенные химические связи металла с кольцом—связи δ и π -типа. Связей π -типа две. Выше отмечалось, что условием плодотворности понятия связи является не слишком сильное взаимодействие между ними, чтобы это взаимодействие можно было трактовать в терминах взаимного влияния не изменившихся в своих основных свойствах связей. Этому условию обобщенные химические связи удовлетворяют [26, 27]. Так что не стоит металлоорганикам так легко сдаваться и отказываться от использования в своей области самого ценного химического понятия—понятия связи. Оно очень облегчило бы описание и понимание колоссального экспериментального материала в бурно развивающейся области π -комплексов переходных металлов.

3. Эффективные заряды

Химическая связь, бесспорно, самое важное из структурных понятий химии. Следующим по значимости является, вероятно, понятие заряда атома в молекуле. Это понятие связано с полярностью, ионностью связей, пожалуй, одной из самых важных для химии характеристик связи.

В молекуле водорода распределение электронной плотности симметрично, ни в ком не вызывает сомнения, что на долю каждого ядра достается его половина, и атомы в молекуле нейтральны. Если атомы неодинаковы, то распределение электронной плотности уже несимметрично, у молекулы появляется дипольный момент. Чем больше притягивается электронное облако в область одного из атомов, тем дипольный момент больше. Можно представить себе, что с одного из атомов электронная плотность утекла, на нем создан заряд $+q$, эта электронная плотность перетекла на другой атом, который приобрел заряд $-q$, в результате у молекулы появился дипольный момент $\mu = ql$, где l —расстояние между атомами. В действительности дипольный момент и расстояние измеряются экспериментально, а формула служит для определения эффективного заряда атома в молекуле $q = \mu/l$ [28]. Чем больше q , тем больше полярность, ионность связи. При полном переходе электрона с одного атома на другой связь будет чисто ионной.

Предположим, что в NaF чисто ионная связь, что Na полностью потерял свой электрон и его заряд равен $+1$, а заряд фтора -1 . Какой будет у этой молекулы дипольный момент? В изолированном анионе фтора электронное облако сферически симметрично, у него нет дипольного момента. Но в NaF электронное облако аниона фтора деформировано действием положительного заряда катиона натрия. Если мы мысленно уберем натрий, оставив замороженным электронное облако аниона фтора, то у такого деформированного иона будет не только отрицательный заряд -1 , но и дипольный момент. Направлен этот дипольный момент будет так, чтобы частично компенсировать дипольный момент, возникший от перехода электрона с натрия на фтор. В результате эффективный заряд по формуле $q = \mu/l$ будет меньше единицы, несмотря на предположение о полном переходе электрона. Такой подробный рассказ нужен, чтобы показать, что при самом, казалось бы, естественном определении эффективного заряда атома для самого простого случая уже возникают осложнения и неувязки. Ну а в многоатомной молекуле, особенно, если у атомов есть неподеленные пары, определение эффективных зарядов атомов из дипольного момента оказывается слишком сложной и, главное, неоднозначно решаемой задачей.

Может быть, сделать наоборот. Определять ионность связей из их химических и физических свойств, а из ионности связей эффективные заряды?

Рассмотрим ряд NaF, MgF₂, AlF₃, SiF₄, PF₅, SF₆ [29]. Электроотрицательность элементов в этом ряду все растет и растет, связь эле-

мент-фтор становится все менее полярной. И действительно, первые члены ряда типичные соли, а последние—газы. Не совсем понятно только, почему свойства этих соединений изменяются в ряду совсем не постепенно. Температура плавления фтористого алюминия 1200° , а четырехфтористый кремний—газ. Почему именно здесь должна так резко меняться полярность связи? Да и дальше. Пятифтористый фосфор еще очень активен химически, а шестифтористая сера—совершенно «мертвый» газ [30].

Объяснение связано с тем, что у элементов в приведенном ряду растет заряд ядра, орбитали их все сильнее сжимаются и атомы уменьшаются. Размеры натрия, магния и алюминия таковы, что около них могут свободно поместиться шесть атомов фтора, и в кристаллах этих соединений атом элемента связан не только со своими атомами фтора, но и с «чужими», так что в сущности они представляют собой огромные полимерные молекулы. Этим, а не исключительной ионностью связи объясняется то, что эти вещества—типичные соли. Кремний меньше и не слишком склонен повышать свое координационное число. Шести атомам фтора около него уже тесновато. Нет у него и орбитальной насыщенности—все его четыре валентные орбитали заняты в связях—и между молекулами SiF_4 существуют только слабые вандерваальсовы взаимодействия. Это газ с температурой кипения около -90° .

Далее, связи $\text{Si}-\text{F}$ и $\text{P}-\text{F}$ полярны, поэтому на атомах Si и P в соединениях SiF_4 и PF_5 заметный положительный заряд и они очень подвержены нуклеофильной атаке. Почему же так инертен элегаз SF_6 , не может же связь $\text{S}-\text{F}$ быть совсем неполярной? Инертность элегаза объясняется тем, что атом серы так плотно прикрыт «шубой» из атомов фтора, что никакому нуклеофилу до серы не добраться.

Этот пример показывает: свойства соединений определяются таким сложным комплексом факторов самой разной природы, что их не положить в основу определения ионности связей и эффективных зарядов.

Но на вооружении современных химиков находится масса физических методов: ЯМР и ЯКР спектры, ν -спектроскопия и оптическая спектроскопия, спектры ЭПР и колебательные спектры, фотоэлектронные и фоторентгеновские спектры, рентгеновские эмиссионные спектры и спектры поглощения и т. д. Каждый из этих методов оказывает химии неоценимую помощь, без них современная химия просто неммыслима. И в каждом из этих методов определяют эффективные заряды. Внутри одного метода значения зарядов получаются обычно вполне логичные, и специалисты склонны считать, что они получают экспериментальные значения эффективных зарядов, и мало смущаются, если в другом методе значения получаются другие, просто: «наши заряды и заряды, совпадающие с нашими, правильные, а не совпадающие—неверны». В чем причина такого странного положения?

Дело в том, что на самом деле в каждом из этих методов экспериментально получают вовсе не эффективные заряды, а получают соответствующую экспериментальную картину, которую уже с помощью теории связывают с эффективными зарядами. Тут даже не важно, что

теории эти обычно грубы, что делается масса дополнительных допущений, что в конце концов часто все сводится просто к корреляциям. Важнее то, что фактически в каждом методе эффективный заряд во все не измеряется, а ему дается своя дефиниция. В физике заряд, например, электрона измеряется многими разными способами, некоторые из них точнее, другие грубее, но всеми способами измеряется одна и та же величина—заряд электрона. Она и получается у всех одинаковой, только более или менее точной. При определении эффективного заряда атома в молекуле ситуация противоположная, в каждом методе определяются разные вещи, только название всем этим вещам дается одинаковое—эффективный заряд. Не удивительно, что значения эффективных зарядов получаются разные.

Так может быть определять заряды теоретически, с помощью квантово-химических расчетов? Но... методов расчета очень много, и все они приближенные, и приближения в них разные.

Но допустим даже, что удалось получить безупречное распределение электронной плотности, что с ним делать дальше? Все равно придется так или иначе разделять по атомам электронное облако и...

Теоретические определения, что такое эффективный заряд, тоже разные, и таких разных определений очень много.

Несмотря на такую малоутешительную картину, в обзоре [31] сделан вывод, что определенные различными способами эффективные заряды в какой-то степени коррелируют между собой и, значит, использование этого понятия имеет смысл. Но этот вывод относится к неорганическим соединениям. Рассмотрим на примере сэндвичей (молекулы, в которых атом металла находится между двумя кольцами, как в ферроцене. См. рис. 2), можно ли перенести этот оптимистический вывод на π -комплексы переходных металлов.

Любое структурное химическое понятие возникает из попытки мысленно разбить молекулу на части. Заряды атомов отражают попытку разбить на части электронное облако молекулы и приписать эти части атомам. При этом различаются два основных подхода к такому разбиению [32]: в одном на части разбивается пространство, и эффективный заряд определяется частью электронного облака, попадающей в окрестности атома. В другом пытаются определить, как изменилось при образовании молекулы заполнение атомных орбиталей.

При обоих этих подходах разбиение электронного облака проводится легче, естественнее, если орбитали атомов маленькие, компактные. В сэндвичах орбитали металла большие, диффузные, и кольца расположены внутри электронного облака металла.

Чтобы легче понять, к каким осложнениям в определении эффективного заряда приводит диффузность валентных орбиталей, прибегнем к мысленному эксперименту. Представим себе воображаемый сэндвич, в котором ядра атомов расположены так же, как в настоящем, а электронное облако представляет собой наложение неизменившихся, «замороженных» электронных облаков изолированных атома металла и колец. Кольца при этом окажутся внутри области валентных орбиталей металла и, т. к. им надо приписать какой-то объем, то, тем

самым, объем, приходящийся на атом металла, уменьшится. И при всех связанных с объемом определениях эффективного заряда на металле получится положительный заряд, хотя по принятому нами условию электронное облако атома металла не изменилось. Или, раз кольца находятся внутри электронного облака металла, то все методы, которые отражают повышение электронной плотности около ядра атома, покажут отрицательный заряд на кольцах, хотя по условию электронное облако кольца не изменилось.

С другой стороны, кольца находятся в области, в которой находятся и пустые орбитали металла, они как бы заполняют эти орбитали своей электронной плотностью, и на металле появляется отрицательный заряд. А ведь, по условию, металл не изменился.

Итак, мы рассмотрели воображаемый сэндвич, в котором на кольцах и металле не должно быть заряда, т. к. их электронные облака, по предположению, неизменны. И нашли, что несмотря на замораживание электронных облаков металла и колец, принятые определения эффективного заряда приводят к тому, что заряды на них есть, причем, не говоря уж о величине, могут быть различны в зависимости от определения даже знаки этих зарядов.

После такого умозрительного рассмотрения понятнее становится разноречивость в величинах эффективного заряда металла в сэндвичах. Например, для атома железа в ферроцене приводятся значения от $+1,80$ до $-0,61$ [33].

Картина далеко не радужная. Никакой уверенности в возможности переноса на π -комплексы оптимистического заключения обзора [31] она не вызывает. С другой стороны, пессимистический вывод также кажется преждевременным. Решение вопроса о целесообразности применения к π -комплексам понятия эффективного заряда требует еще большой работы как по сбору материала, так и, главное, по осмыслению этого материала.

4. Заключение

Итак, на примере двух основных структурных понятий химии мы увидели, что они возникают на почве неизбежной для химии потребности в мысленном расчленении молекулы на части. Потому что главная цель химической теории—понять, какие должны быть свойства у молекулы, состоящей из таких-то и таких частей.

Триумфальные успехи теории химического строения доказывают, что достижение этой цели требует мысленного расчленения молекулы на химические связи, из которых сконструированы структурные формулы.

Нужно ясно представлять себе характер структурных понятий химии, таких как химическая связь, эффективный заряд, структурная формула, их кардинальное отличие от таких понятий, как атом, молекула. В XIX веке реальное существование атомов и молекул могло казаться сомнительным даже тем, кто не сомневался в эвристической ценности этих понятий. Теперь мы знаем, что атомы существуют и что молекулы

построены из атомов. Затратив 392 ккал/моль, можно разбить метан на атом углерода и четыре атома водорода, затратив около 25000 ккал/моль, можно разбить метан на ядро атома углерода, четыре протона и десять электронов. Но никаким образом, ни в настоящем, и ни в каком будущем, не удастся разбить метан на четыре связи C—H.

Химические связи—эти основные структурные единицы теории—это не реальности, а теоретические построения, идеализация. И разложить метан на связи—абстрактные, мысленные объекты—можно только мысленно.

Чрезвычайная плодотворность, необходимость для химии теории химического строения свидетельствуют, что структурные формулы правильно отражают многие свойства молекул, важные черты химической реальности. И все же структурные формулы, так же, как и отдельные связи, это мысленные, а не реальные объекты.

В этом отношении структурная формула метана ничем не отличается от структур Кекуле для бензола и, как справедливо указал Полинг [34], ниспровергатели теории резонанса, основывавшиеся в своей критике на «воображаемости предельных структур», должны были, последовательности ради, заодно отказаться и от структурных формул, и от теории химического строения, и от понятия химической связи.

Неизбежным следствием условности и неоднозначности мысленного разбиения целого на части является расплывчатость, интуитивность структурных понятий химии. Попытки преодолеть эту расплывчатость приводят только к тому, что для каждого из этих понятий существует множество разных определений. Изменить это положение нельзя: сама природа химической закономерности такова, что она не поддается математической формализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фигуровский Н. А. — Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии, М., Наука, 1979, 32 с.
2. Джуа М. — История химии. М., Мир, 1975, (а) 180 с. (б) 210 с.
3. Быков Г. В. — История классической теории химического строения. М., Изд. АН СССР, 1960.
4. Чичибабин А. Е. — Основные начала органической химии, М., Л., ГИЗ, издание 2, 1929, (а) 55 с. (б) 225 с.
5. Helm G. — Die Lehre von der Energie, Leipzig, 1887.
6. Оствальд В. — Натурфилософия, М., 1902.
7. Оствальд В. — Философия природы. С.-Петербург, 1903.
8. Мах Э. — В сб. «Новые идеи в философии», № 2. С.-Петербург, 1912, 133 с.
9. Мах Э. — Механика. С.-Петербург, 1909.
10. Больцман Л. — Статьи и речи. М., Наука, 1970.
11. Планк М. — Единство физической картины мира. М., Наука, 1966, 188 с.
12. Heitler W., London F. — Z. Physik, 1927, v. 44, p. 455.
13. Кулсон Ч. — Валентность. М., Мир, 1965, (а) гл. 4, (б) гл. 7.
14. Дирак П. — Принципы квантовой механики. М., Наука, 1979, гл. 1.
15. James H., Coolidge A. — J. Chem. Phys., 1933, v. 1, p. 825.
16. Pauling L. — JACS, 1931, v. 53, p. 1367.
17. Slater J. C. — Phys. Rev., 1931, v. 37, p. 481.

18. Полинг Л. — «Кекуле и химическая связь», в сб. Теоретическая органическая химия. М., ИЛ, 1963. 7 с.
19. Hückel E. — Z. Physik. 1930. v. 60. p. 23.
20. Penney W. G. — Proc. Roy. Soc. (L). 1931, v. A1 4. 166; v. A1 6. p. 223.
21. Hall G. G., Lennard-Jones J. — Proc. Roy. Soc. (L), 10 1. v. A2 15, p. 357.
22. Lycos P. G., Parr R. G. — J. Chem. Phys., 19 6. v. 24. p. 1166; v. 25. p. 1311.
23. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П. — Усп. хим., 1958, т. 27, № 12, 1419 и 1421 с.
24. Бейкер А., Беттеридж Д. — Фотоэлектронная спектроскопия. М., Мир, 1975. 48 с.
25. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Эпштейн Л. М. — Усп. хим., 1976, т. 45, № 7, 1316 с.
26. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Брайнина Э. М., Фрейдлина Р. Х. — ДАН СССР, 1968, т. 183, № 6, 1324 с.
27. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П. — Химическая связь в органических комплексах переходных металлов, в кн. «Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов. кн. 1, М., Наука, 1975, 9 с.
28. Сиджаик И. В. — Природа связей в химических соединениях. Л., ОНТИ, 1936, 133 с.
29. Паулинг Л. — Природа химической связи. М.—Л., ГОНТИ, 1947, 48 с.
30. Некрасов Б. В. — Основы общей химии. М., Химия, 1973, т. 1, 326 с.
31. Левин А. А., Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. — Усп. хим., 1969, т. 38, № 2, с. 193.
32. Баринский Р. Л., Нефедов В. И. — Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах. М., Наука, 1966, 8 с.
33. Клименко Н. М. — Итоги науки и техники, сер. «Строение молекул и химическая связь», т. 6, М., ВИНТИ, 1978, 58 с.
34. Pauling L. — The Nature of the Theory of Resonance in Perspectives in organic chemistry, Ed. Todd A., Dedicated to R. Robinson, London, N. Y., Interscience-publisher, 1955, 1.

Армянский химический журнал, т. 41, № 4, стр. 208—214 (1988 г.)

УДК 546.492+547.3+547.442.3+547.484.34

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХЛ. СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНА И АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА С АЛКИНАМИ

С. Ж. ДАВТЯН, М. Ж. АЛЕКСАНИЯН, Ж. А. ЧОБАНИЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 V 1986

Разработан региоспецифичный путь алкенилирования ацетилацетона и ацетоуксусного эфира алкинами, а также стереоселективный метод синтеза (Е)—диенонов.
Табл. 2, библиограф. ссылок 10.

В последние годы с использованием электрофильного содействия солей ртути в реакциях присоединения различных нуклеофилов к непредельным системам был разработан общий метод функционализации последних [1]. В предыдущих работах на примере фенил-, алкенилацетиленов и ацетата 2-пропин-1-ола установлено, что в присутствии ацетата ртути ацетилацетон при 20—30° хемоселективно присоединяется к тройной связи, и после демеркурирования боргидридом натрия вы-