

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **58, №4, 2005** Химический журнал Армении

УДК 547.1 + 547.3 + 547.7

**ИОННЫЙ ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ КАК МЕРА МЯГКОСТИ И
ЖЕСТКОСТИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ХИМИИ**

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и К. А. ПЕТРОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 VI 2005

Выявлены доказательства того, что, вопреки общепринятому мнению, явление поляризуемости обусловлено не деформацией электронных оболочек атомов, а различием донорно-акцепторных (электростатических) сил, возникающих при контакте атомов реагента и субстрата. Перераспределение сил сродств атомов, которое начинается вслед за контактом атомов, происходит по правилам реакций окисления-восстановления. Поэтому существование мягкости и жесткости кислот и оснований обусловлено не нарушением, а строгим соблюдением донорно-акцепторных принципов образования химических связей Полинга.

Табл. 1, библи. ссылок 30.

Представления о жесткости и мягкости кислот и оснований, введенные в науку Пирсоном в начале 60-х годов прошлого столетия, нашли широкое признание в химии [1-15]. Однако несмотря на это, причина существования этого явления до сих пор остается загадкой. Ясно лишь одно: явление имеет некую связь с электроотрицательностью атомов [6], но отождествлять их друг с другом невозможно [7]. Такая точка зрения стала неоспоримой после того, как было установлено, что из фтористого цезия и иодистого лития образуется иодид цезия и фторид лития (ионный характер 3,00), а реакция в обратном направлении, в сторону образования CsF, имеющего больший ионный характер (3,19), не происходит (схема 1).

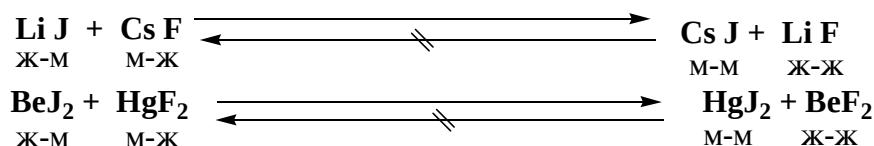


Схема 1

Аналогичная закономерность наблюдается при взаимодействии фторида ртути с иодидом бериллия, с той лишь разницей, что в этом случае реакция контролируется принципами Полинга и Пирсона одновременно. Действительно, фтористый бериллий является более жесткой кислотой, чем фторид ртути, и его связь Be-F наделена большим ионным характером (2,41), чем связь Hg-F фторида ртути (1,98). Примеров согласия и противоречия между принципами Полинга и Пирсона можно привести множество [1-8]. Поэтому в современной химии сложилась ситуация, когда считается позволительным поведение одних молекул истолковывать на основе принципов Полинга, а других – Пирсона.

С точки зрения последних достижений механизмов органических реакций [16-22] это признак того, что либо один, либо оба эти подхода неадекватно описывают природу тех взаимодействий, которые возникают в переходных состояниях и являются ответственными за образование продуктов реакции. Учитывая это обстоятельство, мы принялись выяснять причину существования этого разногласия.

Теоретической базой, на основе которой удалось решить эту задачу, послужили упомянутая выше ионно-парная версия [16-22] и выявленные на ее основе закономерности. Это количественная характеристика сродств атомов молекул в зарядных единицах электроотрицательности; обнаружение прямой связи между степенью гетеролиза связи C-нуклеофуг и сродством атома реагента, под влиянием которого начинается и происходит химическая реакция; аргументы, согласно которым, традиционные названия ионных пар (контактная, пространственно-разделенная и сольватно-разделенная ионные пары ИПк, ИПпр и ИПср), применяемые также в предлагаемом подходе, не имеют ничего общего с реальными свойствами этих частиц. На самом деле принципиальное их отличие не в степени сольватации, а в степени растяжения связи C-нуклеофуг и в характерной только для каждого из типов ионной пары регио- и стереохимии превращения в продукт реакции [20, 22-24].

На базе этих представлений удалось показать, что свойства молекул, приписываемые поляризуемости атомов, имеют совершенно иную природу, чем принято считать в химической литературе [9-15]. Последнее обстоятельство меняет многое в распознавании движущих сил химических реакций, в том числе явления жесткости и мягкости кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона. Поэтому вслед за выявлением причины поляризуемости возникла необходимость получения аналогичных доказательств также для молекул, реакции которых приписываются ЖМКО Пирсона. Ниже приводим аргументы и факты, согласно которым, причиной как поляризуемости, так и ЖМКО является различие электроотрицательности контактирующих между собой атомов реагента и субстрата.

**Доводы в пользу зависимости степени гетеролиза связи
С-нуклеофуг от электроотрицательности (ионного характера) индукторного
атома реагента**

Обнаружилась эта закономерность в ходе решения проблемы предсказания стереохимии органических реакций [17-21,23]. Путеводителем послужила упомянутая выше ионно-парная версия о зарождении, строении и свойствах переходных комплексов, возникающих при контакте атомов исходных молекул и ведущих к образованию продуктов реакции (схема 2). Примеров проблем, решение которых стало возможным путем учета принципов этого обобщения, множество [16-26]. В их числе также закономерности, согласно которым, существует параллель между величиной электроотрицательности металла металлоорганического соединения и стереохимией его присоединения по карбонильной группе циклических кетонов. Закономерность удастся обнаружить, если в качестве гетеролизующей способности карбонильной группы (неклассической связи С-нуклеофуг) использовать частичный ионный характер связи С-М металлоорганического соединения RM [20].

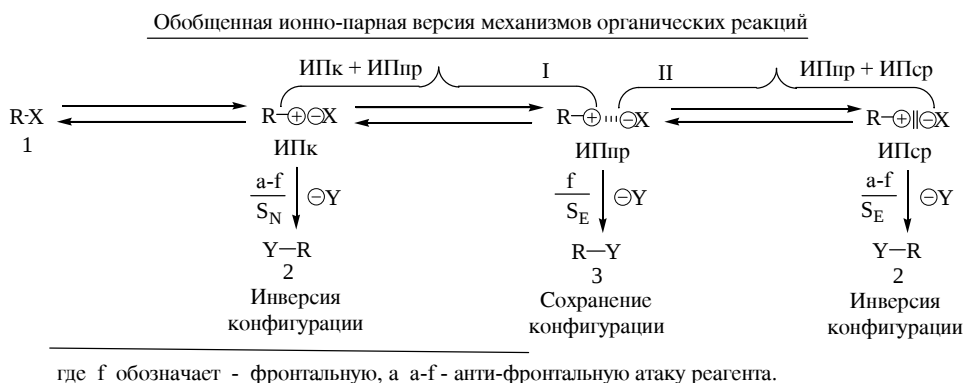


Схема 2

Выбор этой меры сродства атомов мотивируется тем, что частичный ионный характер связи является мерой электроотрицательности, а следовательно, и заряда контактирующих между собой атомов. Таким образом удастся показать, что при увеличении ионного характера связи С-М реагента (хотя бы путем замены одного металла другим) происходит увеличение доли продукта (или изомера), образующегося либо из пространственно-, либо сольватно-разделенной ионных пар, в том числе зарождающихся по неклассической связи С-нуклеофуг карбонильной группы С=О [20]. Образование продукта превращения ИПпр происходит, если гетеролиз связи С-нуклеофуг все еще ограничивается зарождением ионных пар начальной стадии (области I) гетеролиза связи (ИПк и ИПпр). Рост же продукта превращения ИПср происходит после того, как создаются условия зарождения ионных пар завершающей стадии гетеролиза (ионных пар ИПпр и ИПср области II). В

соответствии с этим из ряда метильных производных металлов цинк- и кадмийорганические соединения, ионные характеры связей C-Zn и C-Cd которых равны 0,90 и 0,86, реагируют в области зарождения ионных пар ИПк и ИПпр (т.е. ионных пар области I), а магний- и литийорганические соединения с бо(льшими ионными характерами связей C-Mg и C-Li, 1,24 и 1,57,– в области зарождения ИПпр и ИПср (ионных пар области II).

Судя по тому соответствию, что наблюдается между предсказанием этой версии и реальными фактами, можно утверждать, что предлагаемый подход более точно передает информацию о движущей силе (о механизме) реакции, чем любая из известных версий [9-15,27-29], для которых решение загадки стереохимии органических реакций было и продолжает оставаться непреодолимой задачей. Таким образом, показано, что частичный ионный характер связи реагента, с одной стороны, определяет степень растяжения связи, с другой, становится ориентиром для предсказания направления изменения регио- и стереохимии органической реакции [18,20-23].

Зависимость поляризуемости от ионного характера контактирующих атомов реагента и субстрата

Хотя приведенные выводы кажутся довольно необычными, но в их сути нет ничего противоестественного. Действительно, немислимо представить себе существование хотя бы одной единственной реакции, которая бы могла происходить без взаимного влечения (сродства) контактирующих между собой атомов. Мерой же такого сродства, как показано выше, может стать то различие в электроотрицательностях (т.е. различие в ионных характерах), которое возникает при взаимодействии атомов между собой. Принципы этого обобщения находят свое подтверждение также в работе [30]. В этом можно убедиться еще раз, обратив внимание на то, что в рассмотренной выше реакции металлоорганического соединения с кислородом кетона взаимодействие $C=O \dots M$ является не тривиальным актом содействия гетеролизу связи $C=O$, а процессом, в итоге которого происходит образование полноценной связи $O-M$. Потому в этом зарождении связи $O-M$ мы усмотрели модель образования и превращения переходного состояния в продукты реакции из любых пар реагентов, будь то реакция галогеналканов или взаимопревращения приведенных выше галогенидов металлов (лития, бериллия, ртути и цезия) и т.д. Например, выяснилось, что если по аналогии с вышеизложенным [17,18] при оценке степени гетеролиза связи C-галоген в качестве меры использовать ионный характер реагента и субстрата, то в реакционной способности галогеналканов обнаруживается наблюдающаяся на практике закономерность [16-26]. Суть анализа поясним на конкретных примерах галогеналканов.

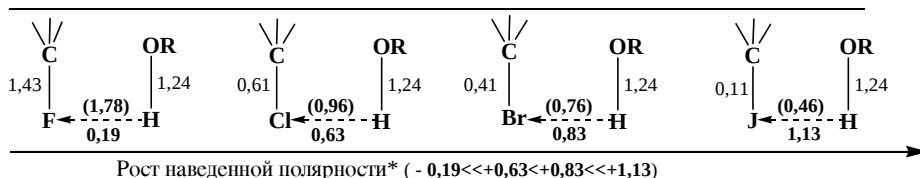
Умозрительность теоретических основ ЖМКО на примерах органических молекул

Как известно [9-15], реакционная способность галогеналканов растет не параллельно, а против роста полярности связи C-галоген: $C-F < C-Cl < C-Br < C-I$. В пору становления теории органической химии такое разногласие между теорией и экспериментальными фактами было приписано поляризуемости электронных оболочек атомов к изменениям, которая растет в ряду элементов таблицы Менделеева слева направо, а в группах – сверху вниз. Принято считать также, что поскольку это свойство атомов возникает в переходных состояниях, то характеризовать его количественно невозможно [1-15], а поиски в этом направлении не имеют перспективы. Такая точка зрения оставляет широкое поле для разного рода спекуляций, в том числе не имеющих отношения к реальности. Наиболее наглядный пример тому допущение, согласно которому, якобы существование ЖМКО [1-7] обусловлено нарушением принципа образования химической связи по Полингу и возобладанием эффекта поляризуемости атомов.

В ущербности этого допущения (но вовсе не в его предсказательной силе) можно убедиться, рассмотрев проблему в свете принципов ионно-парной версии донорно-акцепторного взаимодействия. Таким путем удалось показать, что на самом деле причиной обнаружения как поляризуемости, так и принципа ЖМКО является та неточность, которая допускается при оценке сил взаимовлияния контактирующих между собой атомов. Суть ее в том, что в качестве меры сродства атомов молекул применяются те же значения электроотрицательностей, которые приписываются свободным атомам.

Порочность подхода очевидна. Например, исключается, чтобы некий атом (допустим, атом водорода гидроксильной группы O-H) был наделен таким же сродством к донору электронов, каким водорода аминной или амидной группы N-H или же связи C-H. Поэтому в таких случаях необходимо использовать признак, который мог бы адекватно характеризовать не базовые электроотрицательности атомов (как это практикуется в современной химии [1-15]), а их значения после вхождения в состав молекул.

Применительно к случаю субстратной связи C-X (X-атом галогена) и спиртовой гидроксильной группы (реагента) это значит, что нужно в качестве меры реакционной способности использовать остаточные сродства атомов водорода (+1,24) и галогена связей C-галоген (-1,43, -0,61, -0,41 и -0,11, для фтора, хлора, брома и иода, соответственно). Оказывается, задача решается довольно просто, если для этой цели использовать алгебраическую сумму зарядов контактирующих между собой атомов реагента и субстрата (схема 3).



* где 1,43, 0,61, 0,41, 0,11 и 1,24 – ионные характеры связей С-галоген и связи О-Н. 0,19, 1,63, 0,83 и 1,13 – наведенные полярности (разности ионных характеров связей реагирующих молекул). 1,78, 0,96, 0,76 и 0,46 – ионные характеры связей Н-галоген.

Схема 3,4 Таким образом, обнаруживается ряд взаимовлияния атомов (0,19; 0,63; 0,83; 1,13), который в отличие от общепринятого (значения 1,78, 0,96; 0,76 и 0,46) соответствует как реальной полярности и реакционной способности связей С-галоген - (C-F<<C-Cl<C-Br<<C-J) в переходных состояниях, так и так называемой поляризуемостью электронных оболочек анионов галогенов [9-15]. Из этого факта следует также, что, по всей вероятности, именно такой вариант наведения полярности и изменения реакционной способности связи С-нуклеофуг послужил причиной обнаружения того эффекта, который воспринимается как результат “поляризуемости” электронных оболочек атомов.

Конечно, точность оценки величины индуцированной полярности (поляризуемости) связи C-галоген можно увеличить, хотя бы путем учета влияния ионных характеров других связей на реакционный центр (например, путем усреднения [20]). Однако, поскольку в данном случае важна не степень точности, а распознавание природы движущей силы реакции, мы ограничимся упрощенным вариантом оценки остаточных сил сродств субстрата (R_3C-X) и реагента R_3C-M (схема 4 и табл.).



Где a и b - ионные характеры связей С-Х и R-M; $-a$ - величина отрицательного заряда нуклеофуга X, $+b$ - величина положительного заряда атома M в единицах ионного характера (с.и.х.) связи, а $(-a + b)$ - зарядная сила взаимовлияния (сродства) атомов M и X в тех же единицах.

Схема 4

Примеры оценок сил взаимовлияния остаточных сродств атомов (зарядов) X и M (X- атом галогена, M-протон или атом металла) молекул субстрата R₃C-X и реагента R₃C-M

Субстрат R ₃ C –X			Реагент R ₃ C–M, зарядная величина M (+b) и сила взаимодействия X...M (-a+b) в е.и.х.		
			R ₂ N(H) (+b=+0,84)	RO(H) (+b=+1,24)	RO-Na (+b=+2,51)
связь C-X	ионный характер <i>a</i>	заряд X в е.и.х. <i>-a</i>	Превосходство силы сродства реагента +b над силой противодействия субстрата -a (-a+b)		
R ₃ C(F)	1,43	-1,43	- 0,59	- 0,19	+1,08
R ₃ C(Cl)	0,61	-0,61	+0,23	+0,63	+1,90
R ₃ C(Br)	0,41	-0,41	+0,43	+0,83	+2,10
R ₃ C(I)	0,11	-0,11	+0,73	+1,13	+2,40

Из данных таблицы следует, что, вопреки общепринятому мнению [9-15], при чисто электронном понимании природы взаимовлияния атомов химической связи никакого нарушения регулярности в поведении связи C-галоген (типа C-F>C-Cl<C-Br<C-I) не происходит. Но самое главное, обнаруживается, что любой контакт атомов реагента и субстрата приводит к неперемному (и регулярному) изменению их электронной нагрузки: у одних происходит рост, а у других – понижение электроотрицательности. Это значит, что безотносительно к принятым в общей и органической химии принципам систематизации [6-15], любое донорно-акцепторное взаимодействие атомов является (и необходимо считать) окислительно-восстановительным процессом. Именно по этой причине не каждый контакт атомов молекул приводит к химической реакции, а только тот, величина “окислительного потенциала” (сила сродства к донорам электронов в е.и.х. связи) которого достаточно велика для осуществления такого переноса электронной плотности.

С этой точки зрения становится понятным тот факт, что реакция галогеналканов со спиртами происходит трудней, чем с алкоголями. Видимо, обусловлено это тем, что при контакте нуклеофуга связи C-X с алкогольным атомом металла (схема 4 и табл.) возникают бо(льшая) разница ионных характеров и бо(льшая) движущая сила реакции (-a+b), чем это возможно при взаимодействии с гидроксильным протоном. Действительно, всегда сумма (-a+b) спиртов ROH меньше, чем они у RONa (-0,19<+1,08; +0,63<+1,90 и т.д.). Будучи по своей сути чисто электронным процессом, контакт между атомами X...M реагента и субстрата приводит к освобождению углерода связи C-X от влияния нуклеофуга X и возникновению у него (у атома углерода)

электрофильных свойств. Вопрос лишь в том, полностью или частично происходит погашение заряда нуклеофуга атомом М реагента. Конечно, формально можно было бы допускать доведение заряда атома Х до нуля, т.е. до полного лишения атома углерода от влияния противоиона Х, если не одно обстоятельство: по всем признакам поведения связи С-Х, зарождение полностью лишённого “карбениевых” ионов противоиона в условиях химических реакций невозможно. Поэтому контакт Х...М становится всего лишь началом взаимовлияния и перераспределения зарядов между всеми четырьмя атомами реагента и субстрата, который продолжается до тех пор, пока между ними вновь не установятся ионные характеры связей, предусмотренные электроотрицательностью атомов по Полингу. Как будет показано ниже, направление этого процесса (региохимия и судьба реакции в целом) всегда имеет зарядный контроль и может быть предсказано на основе стандартных характеристик электроотрицательности атомом химической связи без особого труда.

В свете этих представлений становится очевидным также, что “нулевой” порог (в идеальном случае – “нулевой”) фтора связи С-Ф (заряда -1,43) может преодолеваться (если даже это было возможно (см. выше)) лишь под влиянием таких положительно заряженных атомов М, ионные характеры которых в реагентах больше величины 1,43. Такого избытка сил (положительного заряда атома М реагента) нет ни у протона связи О-Н (она всего +1,24), ни у протона связи N-H (она у этой связи еще меньше – +0,84 единиц электротрицательности). Поэтому гидроксильный протон сокращает предполагаемый “нулевой” порог связи С-Ф до величины минус 0,19 (+1,24-1,43=-0,19), а аминный протон – и того меньше (+0,84-1,43=-0,59). Более существенный сдвиг в соотношениях сил наступает (как сказано выше) лишь при использовании более мощного индуктора реакции – алкоголята натрия, заряд катиона которого +2,51 е.и.х. Только в этом случае удастся достичь не только максимально малого (формально нулевого) порога влияния нуклеофуга на углерод связи С-нуклеофуг, но и разительного увеличения ионного характера вновь зарождающейся связи Na...F (+2,51-1,43=+1,08), приводящих к созданию реальных предпосылок для реакции в целом. В итоге такого взаимодействия частичный заряд атома натрия доводится до +3,05, а углерода – +0,89 (в сумме +3,94 е.и.х.) против их первоначальных значений +2,51 и +1,43 (тоже в сумме +3,94 е.и.х.). Это обычное перераспределение зарядов атомов реагента и субстрата по общеизвестным принципам окисления и восстановления. Иными словами, причина наблюдаемой регулярности в том, что независимо от типа реагента R₃CM, по силе взаимовлияния атомов Х...М реагента и субстрата (по силе сродств -*a+b*) всегда соблюдается одно и то же неравенство – C-F < C-Cl < C-Br < C-I (табл.).

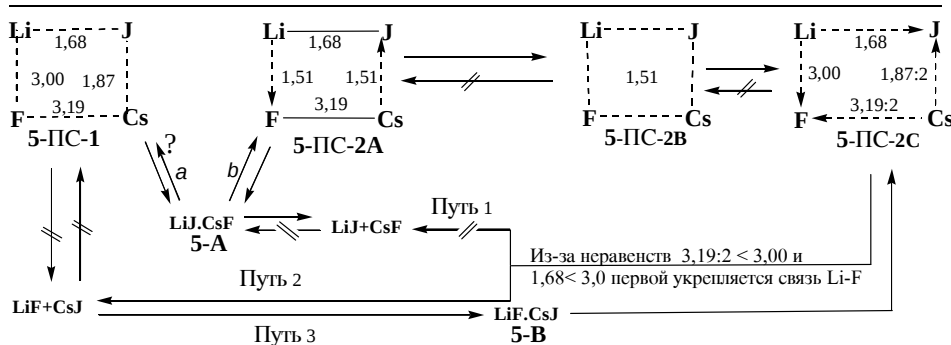
Конечно, трудно утверждать, что предлагаемый подход оценки акцепторных (кислотных) и донорных (основных) свойств атомов имеет столь строгую аддитивность, как она демонстрирована в таблице. Но то

обстоятельство, что даже при столь несовершенном приближении удается сделать оправдывающиеся на практике предсказания, говорит о довольно близком его соответствии с реальностью. Заслуживает внимания и другое немаловажное обстоятельство. В отличие от обобщения кислот и оснований по мягкости и жесткости, при этом используются не отвлеченные понятия, а природные признаки атомов, которые удается характеризовать также количественно (см. ниже).

Распространение положений подхода на неорганические молекулы

Из вышеизложенного следует, что если обнаруженные закономерности обусловлены не случайными обстоятельствами, то аналогичные регулярности должны соблюдаться также в упомянутых выше реакциях фторидов и иодидов металлов (лития, цезия, бериллия и ртути) и родственных им соединений [1-7]. Проще говоря, при сопоставлении величин сил взаимовлияния атомов солей (ионных характеров) MJ , $M'F$, MF и $M'J$ (где M и M' – атомы металла) должен обнаружиться такой же тип взаимовлияния в переходных состояниях ($M...F...M'$ и $M...J...M'$), какой описан выше для реакций галогеналканов. Предсказания версии оправдываются и на этот раз. Обсудим проблему сначала на примере солей лития и цезия (схема 5). Как сказано выше, по принятой в литературе версии, мерой движущей силы считается ионный характер будущей химической связи [7-15]. Однако такой подход оценки сил взаимовлияния атомов, как сказано выше, не имеет ничего общего с действительностью. Иначе реакция между LiJ и CsF не произошла бы по той простой причине, что донорно-акцепторная сила связи CsF больше, чем она у связи LiF (3,19 против 3,0). Но на самом деле такая реакция имеет место, и в результате образуются соли LiF и CsJ (схема 5, путь превращения 2). Нам удалось показать, что роль движущей силы этой реакции тоже играет разница зарядов (зарядов в е.и.х. связи), которая соответствует разницам ионных характеров связей реагирующих молекул (схема 5, 5-ПС-2А).

Предсказание региохимии реакции литий и цезий галогенидов путем факторизации атом-атомных взаимодействий в терминах ионных характеров связей.



Где 1,68, 3,00, 1,87 и 3,19 ионные характеры связей: Li-J ($2,66-0,98=1,68$), Li-F ($3,98-0,98=3,00$), Cs-J ($2,66-0,79=1,87$) и Cs-F ($3,98-0,79=3,19$). Допускается, что они также соответствуют электрофильности атомов лития и цезия в тех же солях и силам взаимодействия, оцененным по стандартной схеме для переходного состояния 5-ПС-1 (путь а). Оценка сил сродств для переходного состояния 5-ПС-2 (путь b): при учете только "остаточные сродства" (5-ПС-2А; $1,51 = 3,19 - 1,68 = 1,51$ е.и.х.с.); путем формального выравнивания взаимодействующих сил (5-ПС-2В); путем дополнительной коррекции с учетом (5-ПС-2С) соотношения ионных радиусов цезия (181 пм) и лития (90 пм) [7] (2:1) и ионных характеров связей.

Схема 5

Теперь посмотрим, как благодаря использованию этой меры сродства атомов молекул удастся воссоздать ту картину превращений, в результате которых распад аддуктов 5-А и 5-В происходит (или не происходит) по предсказуемому пути (5-А→LiF+CsJ; 5-В→×→LiJ+CsF).

Предполагается, что, как и в случае реакций галогеналканов, при контакте неорганических молекул (например, пар молекул LiJ+CsF и LiF+CsJ) взаимовлияние сил сродств происходит не по схеме 5-ПС-1, а 5-ПС-2А (и ее модифицированных форм 5-ПС-2В и 5-ПС-2С). Это состояние, в котором возникает противоестественное (отличающееся от предусмотренного по электроотрицательности Полинга) донорно-акцепторное взаимодействие между атомами (1,51 или 1,51:2) и становится природным сигналом поиска путей устранения этой аномалии. Один из таких путей – разложение комплекса на исходные реагенты (5-ПС-2А→LiJ+CsF), другой – образование продуктов превращения, заряды атомов (ионные характеры связей) которых соответствуют электроотрицательности атомов по Полингу.

Как сказано выше, в переходных состояниях ионные характеры будущих связей не несут информацию о природе сил взаимовлияния атомов. В то же время они становятся природными ориентирами для дифференцированной (по каждой связи отдельно) оценки сил сродств, возникающих между атомами в переходных состояниях. В этом можно убедиться, обратив внимание на то, что образование переходного комплекса (типа 5-ПС-2А) является признаком возникновения конкуренции между электрофильными силами лития и цезия за одни и те же атомы фтора и иода (Li...F...Cs и Li...J...Cs). Данные схемы подсказывают также, что электрофильные силы этих атомов достигают

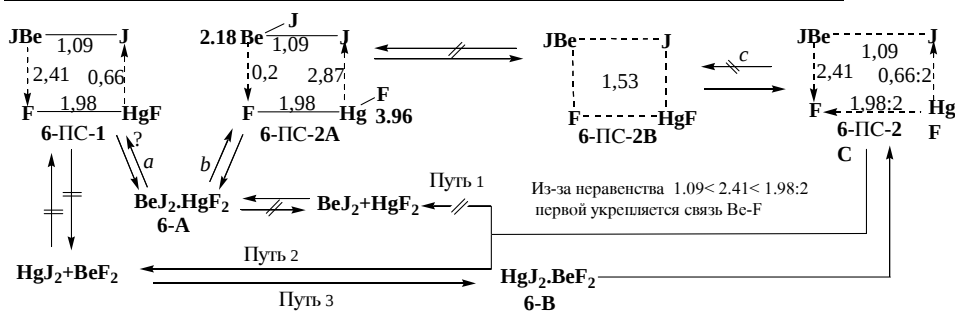
электронных оболочек фтора и иода не с одинаковых, а с различных расстояний, соответствующих их ионным радиусам (90 и 181 пм, соответственно [7]). Следовательно, для оценки величин этих сил необходимо учитывать два обстоятельства: природное сродство каждого из атомов металла к атомам галогена и то расстояние, с которых они достигают внешних электронов субстрата (в данном случае, атомов фтора и йода). Очевидно, что первая из этих величин (ионный характер) задается принципом электроотрицательности Полинга, а вторая – соотношением ионных радиусов конкурирующих между собой металлов. Простой расчет показывает, что в результате такой конкуренции наступает ситуация (формально состояния 5-ПС-2В и 5-ПС-2С), при которой влияние электрофильных сил атома цезия на атомы фтора и иода оказываются вдвое более слабыми (3,19:2 и 1,87:2), чем ожидается по концепции электроотрицательности Полинга. Причина – вдвое больший ионный радиус цезия (181 пм) по сравнению с тем у лития (90 пм) [7].

Ситуация иная в случае взаимодействия атома лития с теми же атомами галогена: силы сродства лития с атомами фтора и иода сохраняют свои номинальные значения – 3,0 и 1,68. Таким образом выясняется, что региохимия фрагментации комплекса 5-ПС-2С предопределяется неравенством сил сродств этих атомов: $3.19:2 < 3.00 > 1.68$. Поэтому распад комплекса начинается с закрепления именно связи Li-F и одновременного отторжения атома иода в сторону цезия. Таким образом, продуктами реакции становятся именно фторид лития и иодид цезия (путь превращения 2).

Точно такая же ситуация возникает с комплексом 5-В, образующимся при взаимодействии пары солей LiF и CsJ (схема 5, путь превращения 3). Различие лишь в том, что на этот раз подлежат разрыву связи Li-F и Cs-J. Однако, как и в предыдущем случае, сродство атомов связи Li-F между собой оказывается бо́льшим, чем сродство атомов связи Cs-F ($3.19:2 < 3.00$). Поэтому распад комплекса 5-ПС-2С вновь приводит к образованию исходных солей (LiF и CsJ) (схема 5, путь превращения 2).

Оценка величин сил сродств, возникающих при взаимодействии соединений поливалентных элементов, проводится аналогично. Для иллюстрации некоторых формальных различий ниже рассматриваем (схема 6) примеры предсказания направления превращения, происходящего при взаимодействии фторидов и иодидов ртути и бериллия (BeF_2 , HgF_2 , BeJ_2 и HgJ_2).

Принцип анализа тот же: как и в случае солей лития и цезия, сравниваются друг с другом величины сил сродств (ионных характеров) взаимодействий $\text{Hg} \dots \text{F} \dots \text{Be}$ и $\text{Hg} \dots \text{J} \dots \text{Be}$, возникающих при контакте солей BeF_2 и HgJ_2 , с одной стороны, и HgF_2 и BeJ_2 , – с другой. Таким путем удастся показать, что в переходном состоянии 6-ПС-2С скорректированная сила сродства бериллия к атому фтора (т.е. “временный ионный характер” связи Be-F) больше, чем она у ртути (2,41 против 1,98:2).



Где 1,09, 2,41, 0,66 and 1,98 ионные характеры связей: Be-J (2,66-1,57=1,09), Be-F (3,98-1,57=2,41), Hg-J (2,66-2,00=0,66) и Hg-F (3,98-2,00=1,98); 2,18 (2x1,09=2,18) и 3,96 (2x1,98=3,96) электрофильности атомов бериллия и ртути в тех же солях; 1,53 сила взаимодействия фторида ртути и иодида бериллия, оцененных [(0,2+2,87):2=1,53] в с.и.х.с. (6-ПС-2В). Величины сил взаимного влияния, оцененных: а- по обычной схеме (6-ПС-1); b - с учетом только "остаточных средств" [2,18-1,98=0,2 and 3,96-1,09=2,87 с.и.х.с. (6-ПС-2А)]; при формальном выравнивании взаимодействующих сил [(0,2+2,87):2=1,53 с.и.х.с. (6-ПС-2В)]; с - при дополнительной коррекции с учетом соотношения (116:59=2) ионных радиусов ртути (116 пм) и бериллия (59 пм) [7] (6-ПС-2С); 2,18 и 3,98 - суммарные электрофильности (ионные характеры) бериллия и ртути.

Схема 6

Это обстоятельство и становится причиной закрепления именно связи Be-F и одновременного разрыва связи бериллия с иодом (поскольку и здесь 2,41>1,09). В результате происходит образование именно фторида бериллия и иодида ртути (конечно, после повторной реализации аналогичного цикла превращения с промежуточно образовавшимися смешанными галогенидами бериллия и ртути).

Родственная картина взаимовлияний обнаруживается при контакте другой пары солей бериллия и ртути – фторида бериллия и иодида ртути (схема 6, путь 3). Как и в предыдущем случае, движущая сила перераспределения сродств атомов приводит к зарождению переходного состояния (6-ПС-2С), в котором возникают те же типы конкуренции сродств между атомами бериллия и ртути (2,41>1,09 и 2,41>1,98:2), какие обнаруживаются в случае взаимодействия иодида бериллия и фторида ртути. Поэтому нет ничего неожиданного в том, что попытка осуществления реакции между этими солями оказывается безуспешной; если даже их взаимодействие приводит к зарождению комплекса 6-ПС-2С, при его фрагментации вновь происходит образование исходных солей.

Совокупность изложенных выше данных приводит к ряду важных для теории и синтеза выводов. Главное это то, что аномальное поведение молекул, которое принято относить к поляризуемости электронных оболочек атомов, обусловлено взаимодействием, происходящим в соответствии с принципами погашения противоположно заряженных частиц. Такое донорно-акцепторное взаимодействие – процесс окисления-восстановления, в котором роль

окислителя (реагента и инициатора реакции) играет электрофильный центр реагента. Выравнивание противодействующих сил сродств продолжается до тех пор, пока вновь не возникнет взаимовлияние атомов, соответствующее электроотрицательности Полинга об ионных характерах связей.

Вне сомнения также то обстоятельство, что количественная градация жесткости и мягкости кислот и оснований создает принципиально новые предпосылки для предсказания поведения молекул и планирования синтезов, чем было возможно до сих пор.

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՊԻ ԻՈՆԱԿԱՆ ԲՆՈՒՅԹԸ ՈՐՊԵՍ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՀԻՄՔԵՐԻ ԿՈՇՏՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՓԱՓԿՈՒԹՅԱՆ ՉԱՓԱՆԻՇ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Բացահայտվել են ապացույցներ, որոնք ցույց են տալիս, որ հալածական համընդհանուր ճանաչում գտած կարծիքի, քիմիական ռեակցիաներում նկատվող պոլյարեկոորդյան երևույթը պայմանավորված է ոչ թե ատոմների էլեկտրոնային թաղանթների դեֆորմացիայով, այլ այն դոնորա-ակցեպտորային (էլեկտրաստատիկ) ուժերով, որոնք առաջ են գալիս ռեագենտի և սուբստրատի ատոմների հավելյալ պահին: Այդպիսի ատոմների խնամակցության ուժերի վերաբաշխումը սկսվում է հավելյալ անմիջապես հետո և իրականանում օքսիդա-վերականգնման ռեակցիաների սկզբունքներով: Այդ պատճառով կոշտ և փափուկ թթուների գոյությունը պայմանավորված է ոչ թե Պոլինգի քիմիական կապերի գոյացման սկզբունքների խախտումով, այլ նրանց անվերապահ պահպանությամբ:

THE PARTIAL IONIC CHARACTER AS THE MERIT FOR HARDNESS AND SOFTNESS OF ACIDS AND BASES IN CHEMISTRY

A. A. GEVORKYAN, A. S. ARAKELYAN and K. A. PETROSYAN

It is well recognized that the reactivity of halogenoalkanes grows not parallel, but against C-halogen (C-nucleofuge) bond polarity: $C-F < C-Cl < C-Br < C-I$. In the becoming of the organic chemistry theory this contradiction was attributed to temporary deformation (polarizability) of atoms electronic clouds. It is accepted to count also, that as these properties of atoms arise in transition states, their quantitative characterisations remain impossible. Such point of view leaves a wide field for a different sort of gambles, including those having no attitudes with a reality. Most a bright example for such gamble is an assumption according to which so called hard and soft acid and base (HSAB) phenomenon is the result of the infringements of Pauling's principle and prevail of polarizability of atoms electronic clouds. Though this concept was soon widely recognized in chemistry, the origin of the phenomenon remained unknown. One thing is certain: this phenomenon has some relation with the partial ionic character of the bonds, but their identity is questioned.

The above-mentioned point of view becomes unquestionable as far as it was shown, that for example, the interaction of the CsF and LiI leads to the formation of the CsI and LiF (the ionic character of the bond of which is 3.00), whereas the opposite reaction is failed (Scheme 1). Such a direction of reaction seems unexpected, because

the formation of the CsF would be expected, the ionic character of which is higher than that of in LiF (3.19 against 3.00). However, there are also the reactions (the reaction between the BeJ₂ and HgF₂ and the fail of the interaction between the BeF₂ and HgJ₂) in which the reactions directions are foreseen according to Pauling as well as Pearson's principles. By consideration of HSAB problem in the light of the new donor-acceptor interaction version we managed to notice, that the well-known approaches of an assessment of chemical reactions driving forces are constructed on the false premises. The essence of delusion is that in intermolecular interactions as a criterion of atoms affinities are applied the same values of electronegativity, which are attributed to loose atoms. Incompetence of well-known approaches becomes evident if one pays attention to the essence of chemical bonds ionic character. As it is known, it is the merit of mutual influence of the chemical bond atoms in the idealized experimental conditions. However, in fact completely other situation arises in the interaction of atoms, involved in the structure of molecules. First of all, in these cases in the interaction participate the atoms, which already partially lost their parent affinities. Second, additionally between the reagent and substrate electrophilic centers a competition arises, which is completely absent in the idealized conditions of chemical bond formation suggested by L. Pauling.

Consequently if this circumstance is neglected, it becomes practically impossible even a comprehension of the nature of the forces (not speaking about their sizes), which arise in transition states and lead to the formation of reaction products.

It was found out, that the sizes of these "residual" forces of reagent and substrate atoms affinities can be predicted and estimated, if as a criterion of reactivity to use the chemical bonds ionic characters, atoms of which are involved in the intermolecular interactions.

The reference to the case of interaction of C-X bond nucleofuge (X – halogen atom) and a proton of alcohol hydroxyl group (reagent) means, that as criterion of reactivity could be used the difference of a reagent O-H and substrate bonds (i.e. C-F, C-Cl, C-Br and C-J bonds) ionic characters, the electron-donating centers of which (i.e. halogen atoms) are exposed to the attack by hydroxyl group proton. Some examples of such assessment of the ionic character differences (-0.19, +0.63, +0.83 and +1.13) are shown on the scheme 3. It was also clarified the reason, due to which some of these differences result in the realization of a chemical reaction, and the others – don't. Therefore it was noticed, that in fact the chemical reaction is the interaction of opposite charged atoms. Evidently the assessment of the sizes of these charges is carried out by the algebraic summarization of the halogen and hydrogen atom charges, estimated in the units of the bonds ionic characters (u.b.i.c.). Thus, instead of atoms mutual interactions range, estimated under the standard mode (bold figures in brackets), the "normal" (predictable) range of the bonds C-halogen polarity growth is revealed: F...H<<Cl...H<Br...H<<J...H (-0.19<<+0.63<+0.83<<+1.13). Precisely the same pattern is preserved at the use of other inductors (reagents) of the bond heterolyses (Table 1). It is apparent, that therefore the range of reactivity is revealed, which coincides both with the experimental data, and with so-called polarizability of halogen anions electronic clouds.

In overall these data show, that most likely just such variant of polarity induction and the reactivity alteration of the bond C-nucleofuge served as the cause of the effect detection, which is accepted as the consequence of "polarizability" of atoms electronic clouds. This circumstance frames essentially another background for conclusions and predictions than it was possible till now. In this respect most apparent is that irrespective from the systematization, accepted in chemistry, the reactions occur because they are controlled by the oxidation-reduction principles.

On this reason we believe, that this atom-atomic interaction force and HSAB quantitative gradation knowledge may be applied for the solution of many diverse problems of theory and synthesis in organic and inorganic chemistry, biology, medicine and miscellaneous sciences on the tuning made by the external introduction of chemicals.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Pearson R.G.* // J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 3533.
- [2] *Pearson R.G.* // J. Chem. Educ. 1968, v. 45, №9, p. 581.
- [3] *Пирсон Р.Дж.* // Успехи химии, 1971, v. 40, вып. 7, с. 1259.
- [4] *Pearson R.G.* // J. of Chem. Edu., 1999, v. 76, №2, p. 267.
- [5] *Pearson R.G.* // J. Songstad. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, 18, p. 1827.
- [6] *Полинг Л., Полинг П.* Химия. М., Мир, 1978, с. 684.
- [7] *Хьюи Дж.* Неорганическая химия, М., Химия, 1987, 696 с.
- [8] *Но Т.Л.* // Chem.Revs, 1975, v. 75, p. 1.
- [9] *March J.* Advanced Organic Chemistry, 1994, 1495 p.
- [10] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций, М., Мир, 1977, с. 688.
- [11] *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические принципы органической химии., Л., Химия, 1979, с. 520.
- [12] *Lowry Th.H., Richardson S.K.* Mechanism and Theory in Organic Chemistry. New York, 1981, p. 506.
- [13] *Sykes P.A.* Guidbook to Mechanism in Organic chemistry, 1996, 416 p.
- [14] *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия, т. 1, Бином, 2005, 557 с.
- [15] *Темникова Т.И.* Курс теоретических основ органической химии. Л., Химия, 1968, 1008 с.
- [16] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // *Tetrahedron*. 1997, v. 53, №23, p. 7947. (and literature therein).
- [17] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А. Х.* // ЖОХ, 2001, 71, вып. 5, с. 776.
- [18] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2002, т. 72, вып. 5, с. 821.
- [19] *Геворкян А.А., Саргсян М.С.* //ЖОрХ, 1990, 26, вып. 8, с. 1810.
- [20] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Арм. хим. ж., 2003, т. 56, №1-2, с. 136.
- [21] *Геворкян А.А., Петросян К.А., Аракелян А.С.* // Арм. хим. ж., 2005, т. 58, №1-2, с. 137.
- [22] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* //ЖОрХ, 2005, т. 41, вып. 1, с. 134.
- [23] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A.* // 13-th International Symposium on Chirality, 2001, Orlando, US, Abstract book, p. 55.
- [24] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А., Торосян Г.О.* // ЖОХ, 2001, т. 70, вып. 8, с. 1405.
- [25] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г., Есаян В.А.* // ЖОрХ, 2000, т. 36, вып. 2, с. 315-320.
- [26] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2000, т. 70, вып. 10, с. 1757.

- [27] *ElieI E., Willen S., Mander L. Stereochemistry of Organic Compounds*, New York, 1993, 1267 p.
- [28] *Adkinson. Stereoselective Synthesis* R. S., New York, 1997, 529 p.
- [29] *Atta-ur-Rahman, Zahir Shah. Stereoselective Synthesis in Organic Chemistry*, Springer-Verlag, 1993.
- [30] *Лупи А., Чубар Б. Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии*, М., Мир, 1991, 376 с.
- [31]