

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №4, 2007** Химический журнал Армении

УДК 541.27+ 541.51+541.6+547.22+547.26

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ Л. ПОЛИНГА

А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

На основе электроотрицательностей атомов предложен подход к количественной характеристике сродств атомов молекул в зарядных единицах химической связи. Это мера, которая в оценке сродств атомов играет такую же роль, какую углеродная единица в определении массы атомов и молекул в химии. Причем положительно заряженные частицы названы кислотами, а отрицательно заряженные – основаниями (кислотами и основаниями Л. Полинга).

Рис. 2, библиограф. ссылок 26.

Ключевая проблема современной химии – сродство атомов, входящих в состав молекул. Между тем, это свойство атомов остается покрытым пеленой неопределенности: в школьном курсе его путают с валентностью, а в научной литературе заменяют понятиями (нуклеофильность, поляризуемость, термодинамические свойства и т.д.), не имеющими связи с движущими силами химической реакции [1-10]. Не удалось устранить этот пробел и с введением в химию электронной теории строения атомов. Наглядным доказательством этому служит то, что общепринятая теория нередко больше дезориентирует исследователя, чем служит путеводителем для поисков. Химия является наукой кислотно-основного взаимодействия, но до недавнего времени не имела обобщенной теории кислот и оснований.

Положение еще более усугубилось после публикаций неоспоримых доказательств о том, что направление химических реакций не зависит от термодинамических характеристик молекул или переходных состояний [11-15]. В итоге стало очевидно, что одно из наиболее основополагающих положений современной химии – "термодинамический контроль" поведения молекул, не имеет достоверного экспериментального обоснования. Хотя такие подозрения возникали ранее неоднократно [1-9], но найти адекватное решение проблемы удалось лишь недавно [16-20]. Предлагаемый обзор посвящен краткому описанию этой проблемы, а

по сути – изложению основ первой в истории химии обобщенной теории кислот и оснований [21].

Генезис реакционной способности электронейтральных атомов

Появление этой теории стало реальностью после того, как удалось выявить и решить ряд проблем теории, на которые ранее не обращалось внимания. Среди них – ключевой вопрос химии: почему атомы элементов, имеющих одинаковое число протонов и электронов, обнаруживают не нейтральность, как благородные газы, а сродство друг к другу? Причем обнаруживают реакционную способность даже после приобретения октетной оболочки инертных газов [1-10,21]. Получить однозначный ответ на эту загадку в рамках традиционных представлений до сих пор не удавалось. Как будет показано ниже, этому препятствовал целый ряд ложных ориентиров, на которых построена современная теория химии. В частности, выяснилось, что предполагаемая физиками и химиками нейтральность атомов, обусловленная равенством числа протонов и электронов, не соответствует действительности. Вернее, этот принцип в природе реализуется, но только как исключение. Например, из более ста элементов этой концепции подчиняются всего шесть из них. Это благородные газы.

При попытке понимания причины этого необычного "исключения из правила" стало ясно, что химическая реакция действительно является взаимодействием между противоположно заряженными частицами, которое контролируется двумя важными и хорошо известными в химии и физике признаками. Один из них – величина положительного заряда ядра атома, а другой – расстояние (радиус атома), с которого это влияние оказывается [19,21]. Но не в этом суть проблемы, а в обнаружении той причинно-следственной связи, принципами которой контролируется химическое поведение атомов и молекул. Поиски в этом направлении привели нас к выводу о том, что положительный заряд ядра, хотя и погашается собственными электронами атома, но происходит это не полностью, а частично. Так стало ясно, что положительный заряд ядра, «просачиваясь» сквозь электронное сито («ловушку положительного заряда»), достигает внешних электронов другого атома и обнаруживается как свойство, которое Л. Полинг называл электроотрицательностью [7-10] атома (рис. 1 и 2).

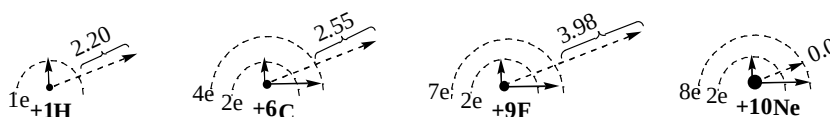


Рис. 1. Жирные стрелки – доли заряда атомного ядра, погашающегося зарядами его оболочки. Отрезок пунктирных стрелок, выходящий за пределы электронных оболочек и выделенный большими скобками и цифрами на них – величины электроотрицательности атомов водорода, углерода, фтора и неона [8].

Для будущей наглядности версии на рис. 2 выделены доли сродства зарядов ядер, погашающиеся электронами своих и "чужих" атомов. В левой (А) части рисунка приводится точное соотношение электроотрицательностей (сродств) атомов периода, а в правой – также доли сродств, нейтрализующихся собственными электронами. Как следует из правой (В) части рисунка, лишь малая доля положительного заряда (электрофильного сродства) ядра нейтрализуется зарядом собственных электронов (область многоугольника I). Основная же их часть (область четырехугольника II) обнаруживает (детектируется) электронами других атомов. Особенно разительной эта тенденция становится при переходе от элементов первых трех к элементам четвертой-седьмой групп.

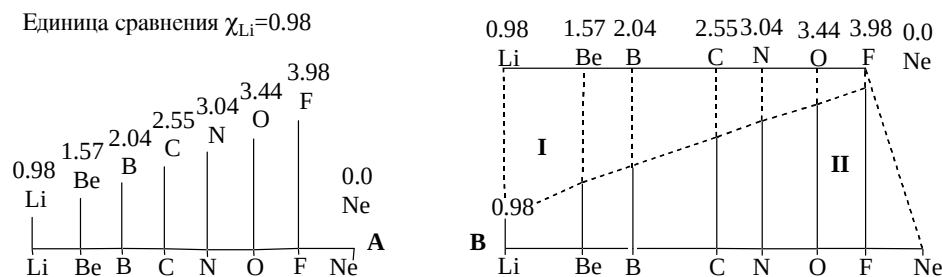


Рис. 2. Доля положительного заряда ядра (сродства атома), фиксирующаяся электронами собственного (область I) и "чужого" (область II) атомов, где цифры над символами – электроотрицательности атомов.

Исключение – неон и другие инертные газы, у которых заряд ядра погашается собственными электронами полностью. Поэтому они не имеют электроотрицательности и не обнаруживают реакционную способность. Следовательно, сила сродства атома к электронам (электроотрицательность) обусловлена не большим или меньшим числом протонов ядра (или большим или меньшим числом электронов внешней оболочки), а той долей положительного заряда, которая, одолевая "электронное сито" своего атома, обнаруживается (детектируется) внешними электронами других атомов.

Другое важное следствие этого обобщения то, что обнаружение атомами химических свойств обуславливается не электронодонорными, а ТОЛЬКО электроноакцепторными возможностями атома. Следовательно, при дифференциации атомов по способности инициировать реакцию (т.е. играть роль

реагента) или оказываться в роли ее пассивного участника (т.е. играть роль субстрата [1-6]), пренебрегать данными рис. 1 и 2 невозможно. Причина одна и она неоспорима. Это значило бы, что в современной химии, как и в теории флогистона средних веков, считается позволительным свойства атомов обуславливать признаками, которые с движущими силами химической реакции не имеют связи. Но, пренебрегая этим обстоятельством, химики 20-го века и наших дней именно так и поступали. Действительно (как сказано выше), в природе нуклеофильных реакций нет, а их существование считается реальным; химическая реакция – результат взаимодействия электрически заряженных частиц, а ее описывают в единицах энергии, а не заряда и т.д. Ожидать, что такая теория может иметь предсказательную силу, наивно.

Это значит, что рано или поздно придется осознать и отказаться от указанных выше, хотя и общепринятых, но по сути умозрительных положений и символик (кривых стрелок, изображающих атаку донора электронов на атом с дефицитом электронов и т.д.). Иначе современная теория химии может оказаться в еще более неприглядном положении, чем это произошло с теорией флогистона в средние века.

Электроотрицательность и ионный характер химической связи. Количественная характеристика средств атомов в зарядных единицах химической связи

В ходе выявления приведенной выше информации актуальным стало получение ответа также на следующий ряд вопросов. Что же является движущей силой химической реакции? Почему термодинамические или кинетические свойства молекул не могут быть использованы для этой цели? Ответы на эти вопросы довольно просты: во-первых, обе эти характеристики молекул и реакций являются следствиями действия движущей силы, а не ее причинами, а следствие не может играть роль движущей силы явления. Во-вторых, достигнутые в теории химии успехи уже позволяют утверждать, что однозначные ответы на поставленные вопросы дал (хотя и частично) Л. Полинг еще в 1932 году [7]. Он показал, что "элементам можно приписать определенные числа, соответствующие силе притяжения электронов", названной им электроотрицательностью атома. Л. Полинг составил также шкалу электроотрицательности атомов, модифицированная форма которой, хотя и с некоторыми вариациями, приведена почти во всех руководствах и справочниках по общей и неорганической химии [7-10]. Согласно этой шкале, наименее электроотрицательный элемент – франций (0,7 единицы), а наиболее электроотрицательный – фтор (3,98 единицы). По существу Л. Полинг создал шкалу, при помощи которой удастся отличить одни атомы одних связей от других по степени их ионности (разности электроотрицательностей атомов химической связи). На самом же деле это было созданием первой шкалы средства атомов, хотя и никто ее таковой не называл. Эти представления Полинга о взаимовлиянии (средстве) атомов

общеприняты в химии [1-10,21]. Электроотрицательность атома принято обозначать греческой буквой χ (хи) с символами элемента в индексе (χ_{Na} , χ_{Cl} , χ_{H} и т.д.), а ионный характер связи – разностью электроотрицательностей атомов $\chi_{\text{A}}-\chi_{\text{B}}$ (где А и В – символы атомов химической связи А-В). В монографии [21] и в этом обзоре мы их обозначаем более практичным символом $\chi_{\text{A-B}}$. Электроотрицательность атомов, как и ионные характеры связей ($\chi_{\text{A-B}}$, является относительной характеристикой атомов химической связи. Но более важно то, что они адекватно описывают хотя и относительную, но природную силу взаимного влечения (сродства) атомов. Поэтому не случайно, что эта характеристика атомов (по существу сродство атомов) изменяется по группам и периодам с той же регулярностью, с какой другие свойства элементов периодической системы Менделеева [21]. Единственное отличие в том, что в данном случае речь идет о количественной оценке сродства свободных (не вовлеченных в химическую реакцию) атомов. Так, стало очевидно, что разность электроотрицательностей (ионный характер связи ($\chi_{\text{A-B}}$) – мера относительной силы взаимного сродства атомов (схема 1).

Примеры определения ионных характеров связей по электроотрицательности атомов

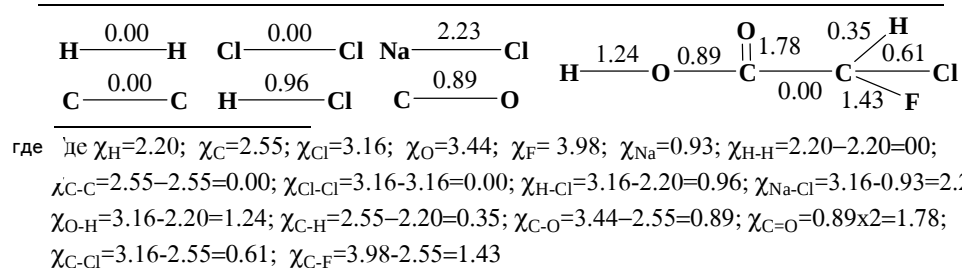


Схема 1

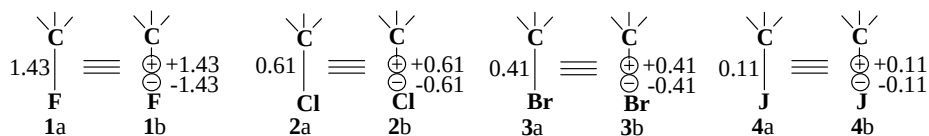
Из схемы следует, что для решения такой задачи достаточно определить разницу $\chi_{\text{A-B}}$, основываясь всего лишь на табличных значениях электроотрицательностей атомов [7-9,21]. Например, по этой шкале сила связи Na-Cl соответствует разнице электроотрицательностей хлора ($\chi_{\text{Cl}}=3,16$) и натрия ($\chi_{\text{Na}}=0,93$), т.е. $\chi_{\text{Cl-Na}}=3,16-0,93=2,23$ единицам. Аналогично оценивают силы сродств любой другой пары атомов молекул (схема 1). Например, для атомов хлорфторуксусной кислоты это связи C-H, C-Cl, C-F, C-O, C=O и O-H, ионные характеры ($\chi_{\text{A-B}}$) которых соответствуют значениям 0,35; 0,61; 1,43; 0,89; 1,78 и 1,24, соответственно. Особняком стоит формально неполярная связь C-C (так же, как и связи C=C, C(C и т.д.), ионный характер которой, как и других связей одноименных атомов, приравнивается к нулю.

Неудача в оценках сродств атомов, входящих в состав молекул

Казалось, таким же способом удастся оценить сродства атомов молекул, вступающих в химическую реакцию. В течение последних 75 лет так и поступали. Но, в конце концов, выяснилось, что версия Л. Полинга к таким атомам не приложима [1-9,21]. Найти выход из положения не удалось ни самому Л. Полингу, ни другим химикам или физикам, что послужило основанием для разного рода сомнений [1-10,22]. Их удалось полностью устранить лишь недавно [21] и в ряде других публикаций нашей лаборатории [22-26].

Ключом для решения этой проблемы стало выявление причин неудачи прежних авторов. Оказалось, заблуждение наших коллег обусловлено допущением, которое не могло соответствовать (и не соответствует) действительности [8-10]. Суть его в том, что, якобы, атомы химической связи молекул вступают в реакцию теми же силами сродств, какие они имели до потери части своего сродства на образование химической связи, т.е. при вхождении в состав молекул. После учета этой неточности [19,21] версию Л. Полинга удалось приложить также к атомам, входящим в состав химической связи. Само же устранение этого пробела стало возможным после того, как обнаружилось еще одно обстоятельство: ионный характер связи – мера взаимовлияния (сродства) атомов химической связи, образующейся из свободных атомов и в идеализированных условиях эксперимента [19,21]. Между тем, при контакте атомов молекул возникают совершенно иные условия. Во-первых, атомы молекул (как сказано выше) не обнаруживают ту силу сродства, какую они имели до образования химической связи. Во-вторых, в таких контактах возникает конкуренция сил сродств, которая ПОЛНОСТЬЮ отсутствует при контакте свободных атомов. Речь идет о конкуренции, которая возникает между положительно заряженными атомами молекул реагента и субстрата за один и тот же атом субстрата. Стало быть, решение такой задачи сводится к оценке тех реальных сил сродств (остаточных ли или приобретенных), которые проявляются атомами молекул после их вступления в состав химической связи и во время их контакта в переходных состояниях.

Придание ионному характеру связи признаков заряда

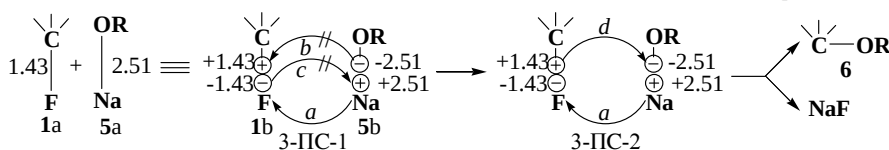


где Где $\chi_{\text{H}}=2.20$, $\chi_{\text{C}}=2.55$, $\chi_{\text{Cl}}=3.16$, $\chi_{\text{O}}=3.44$, $\chi_{\text{F}}=3.98$, $\chi_{\text{Na}}=0.93$ – электроотрицательности атомов, разности - $\chi_{\text{O-Na}}=3.44-0.93=2.51$; $\chi_{\text{C-F}}=3.98-2.55=1.43$; $\chi_{\text{C-Cl}}=3.16-2.55=0.61$; $\chi_{\text{C-Br}}=2.96-2.55=0.41$; $\chi_{\text{C-J}}=2.66-2.55=0.11$ - ионные характеры связей.

Схема 2

Оказалось, проблема решается просто (схема 2), если ионному характеру связи приписать свойства тензора, имеющего два значения заряда: положительный для менее и отрицательный для более электроотрицательного атома химической связи [21]. Такие положительно и отрицательно заряженные атомы химической связи в честь Л. Полинга мы назвали кислотами и основаниями Полинга [21]. Далее, основываясь на этом выводе, удалось в зарядных единицах ионного характера (е.и.х.) как количественно характеризовать любую химическую связь, так и описать любое взаимодействие как кислотно-основной (окислительно-восстановительный) процесс, в котором окислителем является тот из атомов реагирующих молекул, который наделен большим положительным зарядом. На схеме 3 таким окислителем является положительно заряженный атом натрия, поскольку величина его заряда больше положительного заряда атома углерода связи C-F (+2,51 против +1,43 е.и.х.). Поэтому с его атаки на фтор связи C-F начинается упомянутая выше конкуренция между положительно заряженными атомами натрия (одной кислоты Полинга) и углерода (другой кислотой Полинга) за атом фтора с зарядом -1,43 е.и.х. (с основанием Полинга). Здесь непонятным может показаться другой аспект проблемы: если химическая реакция на самом деле – взаимодействие противоположно заряженных частиц, то почему оно не завершается моментальным погашением заряда того из атомов, который имеет меньшую величину? И еще: можно ли химическое свойство молекулы обусловить теми значениями зарядов, которые возникают на атомах углерода молекул?

Механизм зарождения электрофильности по углероду связи C-F и взаимодействия последнего с кислородом молекулы 5 с образованием эфира 6.



где $x_0=3,44$, $x_F=3,98$, $x_{Na}=0,93$ – электроотрицательности атомов, а разность $-x_0-Na=3,44-0,93=2,51$ – ионный характер связи O-Na (см. также схему 2).

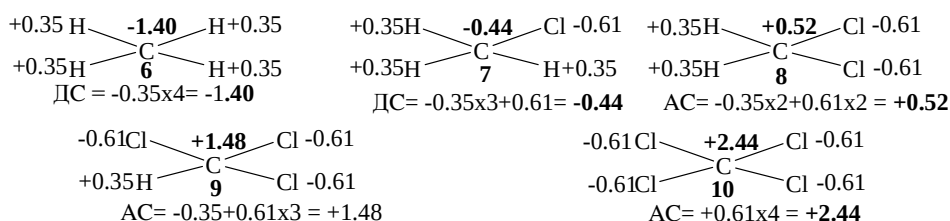
Схема 3

Оказывается, первый из этих вопросов возникает потому, что в химии существует еще более важная загадка, чем отмеченная выше. Суть ее в игнорировании того факта, что атомы элементов – не элементарные частицы противоположного знака, а сложные образования, зарядная характеристика которых обуславливается связанными с ними (и тоже заряженными) частицами или атомами. С одной стороны, это положительный заряд атома реагента (кислоты Полинга и инициатора химического взаимодействия), а с другой, отрицательный заряд атома субстрата (основания Полинга и источника электронов). Поэтому величина силы контакта такого акцептора с атомом-источником электронов устанавливается после преодоления различных сил противодействия. Иными словами, погашение зарядов частиц (атомов химических связей) продолжается не до полной их нейтрализации, а до установления равновесия зарядных сил, соответствующих их природным значениям. Кроме того, по этой версии взаимодействие атомов реагента и субстрата (кислот и оснований Полинга) приводит не к гетеролизу связи C-нуклеофуг субстрата, как это принято в современной химии, а к частичному погашению заряда нуклеофуга (атома, наделенного наибольшим отрицательным зарядом) связи C-нуклеофуг и освобождению положительного заряда "его" противоиона – электрофуга. Возникший таким путем дефицит электронов вынуждает атом углерода искать другие пути его устранения. Так возникает взаимодействие d , направленное на атом, имеющий наибольшую электронодонорную силу переходного состояния 3-ПС-2, и создание своего рода "гальванического элемента", состоящего из атомов реагента и субстрата (Na---F---C---O). Поэтому, чем большей оказывается иницирующая сила реагента, тем эффективней происходит такое перераспределение зарядов атомов. В итоге такого взаимовлияния атомов обнаруживается именно та градация реакционной способности галогеналканов, которая наблюдается на практике (экспериментально): $RF < RCl < RBr < RJ$. Действительно, если реагентом является алкоголь натрия, то превосходство его силы (как кислоты Полинга с зарядом +2.51 е.и.х.) над отрицательными зарядами атомов галогена галогеналканов закономерно растет в ряду: +1,08 (+2,51-1,43= +1,08), +1,90 (+2,51-0,61= +1,90), +2,10 (+2,51-0,41= +2,10) и +2,40 (+2,51-0,11= +2,40).

Из этого факта следует, что при контакте атомов хлора связи C-Cl (или брома связи C-Br и т.д.) молекул (оснований Полинга), например, с натрием метилата натрия (кислотой Полинга), реакция идет пропорционально именно силам (зарядам) сродств атомов связей (-0,61; -0,41 и +2,51 е.и.х.), а не базовым значениям электроотрицательностей хлора, брома или йода (3,16; 2,96 и 0,93).

И поскольку знак заряда атома является ориентиром для определения его роли в качестве донора или акцептора электронов (основания и кислоты Полинга), целесообразно именовать их электронодонорной и электроноакцепторной силами атома (сокращенно ДС и АС, соответственно). А необходимость в дифференциации атомов по этому признаку всегда имеется и диктуется двумя обстоятельствами. Во-первых, предлагаемое обобщение каких-либо исключений не имеет. Во-вторых (и самое примечательное), выводы, которые делаются с учетом суммарных сродств атомов в зарядных единицах ионного характера связи (е.и.х.), как правило, соответствуют экспериментально наблюдающемуся поведению молекул. Для лучшего понимания сути этой оценки зарядного содержания атомов (АС и ДС) на схеме 4 приводим небольшой ряд показательных расчетов на примерах молекул 6-10. Правда, такими расчетами получаются только ориентировочные (грубые) данные, поскольку в них не учитывается еще одно важное обстоятельство, о котором сказано выше. Это то, что полное погашение положительного заряда атома никогда не происходит. Поэтому при пренебрежении этой тонкостью взаимовлияния зарядов нередко возникают затруднения, а при их учете обнаруживается искомая причинно-следственная связь, как это показано ниже на примере химических свойств алканолов.

Примеры оценки электронодонорной и электроакцепторной силы (ДС и АС) атомов углерода в зарядных единицах ионного характера связи*



*Без учета тонких особенностей взаимовлияния этих зарядов атомов.

Схема 4

Зарядные составляющие индукционного эффекта алкильных групп

Принято считать, что индукционный эффект алкильных групп – электронодонорное свойство, которое растет в гомологическом ряду согласно

неравенству $Me < Et < Pr < Bu$ и т.д. и распространяется всего на несколько (как правило, 2-3) σ -связей C-C [1-6].

Вопреки этому, нами методом конкурирующих реакций получено экспериментальное доказательство, согласно которому, эффект алкильных групп отражается на хемоселективности алканолов даже с расстояния 10 σ -связей C-C [24]. Из этого факта стало очевидным, что общепринятая версия о пороге затухания индукционных эффектов алкильных групп почти до нуля не соответствует действительности. В связи с этим возникла иная проблема – необходимость выяснения истинной причины наблюдающегося разногласия между предсказаниями теории [1-6] и фактами эксперимента [23-26].

Причину этих аномалий удалось найти, обусловив свойства алкильных групп теми зарядами, которые индуцируются атомами водорода связи C-H и гетероатома связи C-X (где X – нуклеофуг, в данном случае кислород) на углерод функциональной группы. Таким путем удалось заметить, что эффект алкильного заместителя – суммарное свойство, которое складывается из двух признаков противоположного направления действия. Один из них возникает благодаря взаимовлиянию атомов связи C-H, а другой – связи (-C-O гидроксильной группы; водород связи C-H на атомах углерода порождает отрицательный, а кислород – положительный заряд.

Количественная характеристика заряда этих атомов решается просто [21], если рассмотреть такое взаимовлияние как взаимодействие между кислотами и основаниями Полинга, но при условии учета того обстоятельства, что положительный заряд возникает только у карбинольного углерода, а отрицательный – по всем атомам углерода связей C-H. С использованием этой информации удастся оценить как знак, так и величину заряда, которые достаются α -атому углерода, а через него и кислороду связи α -C-OH в виде отрицательного заряда той же величины. Решение проблемы отыскивается при учете того природного ориентира, который для протонов и электронов свободных атомов выявлен и описан недавно [21]. Речь идет о факте, согласно которому, положительный заряд ядра нейтрализуется электронами самого атома не полностью (кроме инертных газов), а только частично. Из этой информации следует, что если нейтрализация положительно и отрицательно заряженных частиц атомов происходит частично даже при столь близком "контакте" (в пределах размеров атома), то при большем их отдалении, какое возникает при внутримолекулярных взаимодействиях зарядов атомов углеводородной цепи функциональной группы (в данном случае спиртов), она произойдет в еще меньшей степени. Уточнить, в какой именно степени это произойдет или происходит, трудно. Но то, что такое отдаление должно привести к очень быстрому затуханию силы взаимовлияния атомов, доказано с математической точностью [3]. Поэтому логично допустить существование градации взаимовлияния, которая будет зависеть от величины и расстояния, с которых происходит погашение положительного заряда α -

атома углерода (схема 5) отрицательными зарядами атомов углерода алкильной группы.

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{Cl} \end{array} + \text{R}-\text{O}-\text{H} + \text{R}'-\text{O}-\text{H} \xrightarrow{\text{Кислота Полинга}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{OR} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$$

Спирт ROH, 13 [ДС(О) в е.и.х.]	Спирт R'OH, 14 [ДС(О) в е.и.х.]	15:16
1а. CH ₃ OH (-2,0250)	C ₄ H ₉ OH (-2,052195) [NEt ₃]	90:10
1а. CH ₃ OH (-2,0250)	C ₄ H ₉ OH (-2,052195) [NaOH,aq]	20:80
2а. C ₂ H ₅ OH (-2,0495)	C ₄ H ₉ OH (-2,052195) [NEt ₃]	63:37
2б. C ₂ H ₅ OH (-2,0495)	C ₄ H ₉ OH (-2,052195) [KOH,aq]	40:60
3а. C ₄ H ₉ OH (-2,052195)	C ₈ H ₁₇ OH (-2,052222195) [NEt ₃]	70:30
3б. C ₄ H ₉ OH (-2,052195)	C ₈ H ₁₇ OH (-2,052222195) [KOH]	50:50

Схема 5

Действительно, при учете этого обстоятельства нам (совместно с А.Аракелян, К.Петросян, А.Гапоян и А.Есаян) удалось обнаружить соответствие между оценочными и экспериментальными данными поведения молекул. В частности, оно обнаруживается, если ожидаемое различие (градацию) между разноименно заряженными атомами углерода обусловить различием их расстояния, например, считать равным (на самом деле, они еще меньшие) десятой, сотой, тысячной и т.д. долям заряда атомов углерода связи С-Н (-0,35 е.и.х.) алкильной группы. Иными словами, для оценки величин взаимовлияния атомов (долей погашения зарядов) нужно номинальное значение заряда углерода связи С-Н (-0,35 е.и.х.) заменить его долями (значениями -0,035, -0,0035, -0,00035 е.и.х. и т.д., для α-, β- и последующих атомов углерода, соответственно), как это показано на схеме 5. Несколько непривычно лишь описание такого взаимовлияния многозначными цифрами (на самом деле, "кодами" дробей "зарядов"). Но это неудобство с лихвой окупается тем, что приводит к решению двух важных задач теории. Это оценка долей отрицательных зарядов α-, β- и последующих атомов углерода, принимающих участие во взаимовлиянии атомов и той доли положительного заряда, которая достается α-углероду молекулы.

Такая оценка зарядов атомов алкильного заместителя на гидроксильный кислород привела нас к выводу, что происходит оно не по той наивной схеме непосредственной передачи донорной силы (т.е. без учета эффекта кислорода на α-углерод системы), которая принята в химической литературе [1-10], а в итоге взаимовлияния противоположно заряженных атомов [21].

Экспериментальную проверку этого обобщения мы осуществили в конкурентной реакции, происходящей между хлористым бензоилом I и различными парами спиртов [13 и 14] под влиянием оснований (схема 5). При этом соответствие между

оценочными величинами электронодонорной силы $[ДС(O)]$ кислорода спиртов и направлением превращения обнаруживается при учете еще одного обстоятельства [18,21]. Это – хемоселективность реакции, которая зависит от величины силы сродства индукторного атома реагента, в роли которого может выступать только положительно заряженный атом реагента или катализатора.

Применительно к индукторным атомам основания это означает, что в аква- или сольвокомплексе триэтиламина А роль кислоты Полинга могут играть атомы водорода связи N-H или O-H, а в основаниях В – щелочного металла, как это показано на схеме 6 на примере метанола и бутанола. Другая особенность версии в том, что взаимодействие между реагентом (в данном случае катализатором) и субстратом приводит (как сказано выше) не к гетеролизу связи C-нуклеофуг субстрата, а к частичному погашению заряда нуклеофуга связи C-нуклеофуг и освобождению положительного заряда "ее" противоиона. Применительно к карбонильной группе хлорида бензоила 12 это значит, что в первом акте реакции нуклеофугом должен становиться не атом хлора связи C-Cl, а кислород связи C=O, поскольку по донорной силе $Cl < O$ (-0,61 против -1,78 е.и.х., а точнее, 0,89 е.и.х.) [18,21]. Соответственно инициатором реакции становится один из положительно заряженных атомов катализатора. Под их влиянием происходит погашение отрицательного заряда карбонильного кислорода (неклассического нуклеофуга) и освобождение положительного заряда этого атома углерода. Причем, при малой величине "освобожденного" положительного заряда карбонильный углерод связывается с кислородом спирта, имеющего меньшую донорную силу (схема 6, путь 1), а при большей – со спиртом большей донорной силы (путь 2).

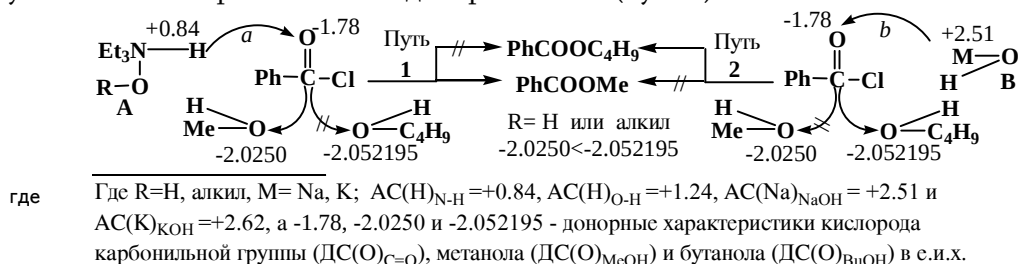


Схема 6

Из этого положения следует, что поскольку в комплексе триэтиламина с водой (аддукт А, R=H) или со спиртами (аддукт А, R=алкил) зарождается полинговая кислота меньшей акцепторной силы (+1,24 или +0,84 е.и.х.), чем атомы натрия (+2,51 е.и.х.) или калия (+2,62 е.и.х.) едких щелочей в молекулах В, то в соответствии с этим и произойдет (и на самом деле происходит) изменение хемоселективности превращения. Такие же закономерности наблюдаются в ряду множества других спиртов. Действительно, поскольку атом металла едкого натра и едкого кали имеют

более внушительные положительные заряды (+2,51 и +2,62 против +1,24 или +0,84 е.и.х.), происходит ожидаемая инверсия хемомелективности реакции (схема 5).

Эти факты послужили основанием также для выявления причины существования еще одной загадки индукционного эффекта алкильных групп. Оказывается, суть роста индукционного эффекта этих групп в гомологическом ряду в том, что с ростом числа метиленовых звеньев уменьшается та доля положительного заряда (-углерода, которая отражается на атоме кислорода в виде отрицательного заряда, а соответственно и изменение противодействующей силы молекулы к передаче своих электронов электрофильному центру реагента. Иными словами, при изменении электродонорной силы гидроксильной группы наблюдается ожидаемое повышение или понижение доли превращения того из пары спиртов, которая больше соответствует зарядной силе катализатора. Сильные инициаторы реакции содействуют повышению доли спирта с высоким, а слабые – спиртов с малым значением отрицательного заряда гидроксильного кислорода.

Такие же закономерности соблюдаются в ряду аминов, алканкарбоновых кислот и родственных им молекул.

Количественная характеристика кислот и оснований Бренстеда, Льюиса, Пирсона и суперкислот Ола

Из изложенных выше данных следует, что дифференциация кислот и оснований по АС и ДС характеристикам атомов ничем и никак не затрагивает суть известных подходов причисления соединения к кислотам или основаниям Бренстеда, Льюиса или Пирсона. Поэтому более практично кислоту называть как кислотой Льюиса или Бренстеда, так и кислотой Полинга. Со временем всем станет ясно, что дифференциация кислот и оснований по величине зарядов атомов (по АС и ДС характеристикам кислот и оснований Полинга) более универсальна. Кроме того, любая кислота (или основание) Бренстеда и Льюиса является также кислотой (или основанием) Полинга, но не любая кислота или основание Полинга – кислотой или основанием Бренстеда или Льюиса. Для лучшего понимания сути подхода на схеме 7 приводим примеры приложения концепции для оценки каталитических свойств кислот Льюиса в зарядных единицах кислот Полинга.

Примеры оценки каталитической активности некоторых кислот
(хлоридов металлов) в зарядных единицах кислот Полинга

Схема 7

1.61	3.16		1.83	3.16		1.83	3.16				
Cl ₂ Al	—	Cl	Cl ₂ Fe	—	Cl	ClFe	—	Cl			
+4.65			+3.99			+2.66					
$\chi_{\text{Cl-Al}}=3.16-1.61=1.55$			$\chi_{\text{Cl-Fe}}=3.16-1.83=1.33$			$\chi_{\text{Cl-Fe}}=3.16-1.83=1.33$					
AC(Al)= +1.55x3= +4.65			AC(Fe)=+1.33x3= +3.99			AC(Fe)=+1.33x2= +2.66					
2.00	1.83	1.80	2.05	2.04	1.96	1.61	1.96	2.05	1.54		
HgCl ₂	FeCl ₂	SnCl ₂	SbCl ₃	BCl ₃	FeCl ₃	AlCl ₃	SnCl ₄	SbCl ₅	TiCl ₄		
+2.32	+2.66	+2.72	+3.33	+3.36	+3.60	+4.65	+4.80	+5.55	+6.08		

где Где над символами металлов - их электроотрицательности, а жирные цифры с положительными знаками под теми же символами - их АС характеристики.

Схема 7

Этот способ оценки ДС и АС характеристик атомов не имел бы никакой научной или практической ценности, если бы взаимодействие молекул не происходило соразмерно именно тем зарядам атомов, которые предсказываются и оцениваются описанным подходом. Иными словами, бо(льшие их значения обеспечивают высокие (вплоть до сверхвысоких) значения полинговой основности и кислотности, а меньшие – малые. Поэтому высокую полинговую кислотность (сродство к электронам) и основность (склонность к отдаче электронов) обнаруживают поливалентные атомы, а низкие – как правило, одновалентные. Таким образом, становится понятным также, почему из пар соединений металлов схемы 7 "мягкими кислотами Пирсона" являются низковалентное железо и олово, а "жесткими" – хлорное железо и хлорное олово. Важно также отметить, что хотя и из последних двух солей более жесткой кажется хлорное олово (+4,80>+3,99), но на самом деле (при учете радиусов атомов – железа 69 и олова 69 пм [7,21]), таковой является (хотя и с незначительным перевесом) именно хлорное железо. В свете приведенных представлений понятной становится также причина того, что смесь фтористого водорода и фторида сурьмы в реакции с фторалканами обнаруживает более высокую реакционную способность (суперкислотность Ола), чем смеси соответствующих хлоридов, бромидов или иодидов с тем же фторидом сурьмы или другими галогенидами сурьмы. По всей видимости, обусловлено это тем, что погашение заряда аниона галогена этих молекул кислотой Полинга большой силы (в данном случае фторидом сурьмы силой +9,65 е.и.х) всегда происходит частично и пропорционально зарядным силам связей Н-галоген и С-галоген.

$$\begin{array}{l}
 \xrightarrow{+1.43} \text{C}^{\oplus}\text{-F} + \text{SbF}_5 \longrightarrow \text{C}^{\oplus}\text{-}\overset{\ominus}{\text{F}} \leftarrow \overset{\oplus}{\text{SbF}_5} \xrightarrow{+1.43 \quad 0.00 \quad +8.22} \text{C}^{\oplus}\text{-}\overset{\ominus}{\text{F}} \leftarrow \overset{\oplus}{\text{SbF}_5} \xrightarrow{+1.43 \quad -8.22} \text{C}^{\oplus}\text{-SbF}_6 \\
 \text{ПС-А} \qquad \qquad \qquad \text{ПС-А'} \\
 \\
 \xrightarrow{+0.61} \text{C}^{\oplus}\text{-Cl} + \text{SbF}_5 \longrightarrow \text{C}^{\oplus}\text{-}\overset{\ominus}{\text{Cl}} \leftarrow \overset{\oplus}{\text{SbF}_5} \xrightarrow{+0.61 \quad 0.00 \quad +9.04} \text{C}^{\oplus}\text{-}\overset{\ominus}{\text{Cl}} \leftarrow \overset{\oplus}{\text{SbF}_5} \xrightarrow{+0.61 \quad -9.04} \text{C}^{\oplus}\text{-SbClF}_5 \\
 \text{ПС-В} \qquad \qquad \qquad \text{ПС-В'}
 \end{array}$$

По той же причине реакционная способность галогеналканов под влиянием хлорида алюминия ($\Delta C(\text{Al}) = +4,65$ е.и.х.) падает параллельно снижению ионного характера связи С-галоген: $\text{RF} \ll \text{RCl} \ll \text{RBr} \ll \text{RJ}$ ($1,43 \ll 0,61 \ll 0,41 \ll 0,11$).

Заслуживает внимания также соответствие между кислотными свойствами водородистых соединений и их зарядными силами (схема 9). Особенно примечательны данные второй строки схемы. Из нее следует, что сильнейшая водородистая кислота Полинга – фтористый водород ($AC(H) = +1,78$ е.и.х.), а вторая по этой градации – вода, протонная сила которой уступает только фтористому водороду (+1,24 против +1,78 е.и.х.).

I.	H-At +0.02	H-Mo +0.04 -+0.15	H-W +0.16	H-Se +0.35	H-C +0.35		
II.	H-SH +0.38	H-J +0.46	H-Br +0.76	N-H +0.84	H-Cl +0.96	H-OH +1.24	H-F +1.78

Остальные водородистые соединения элементов также являются кислотами Полинга, причем на атомы металлов поливалентных гидридов наводится больше положительного заряда, чем на отдельно взятый атом гидридного водорода (схема 10). Однако это вовсе не значит, что при контакте, например, молекул воды (т.е. кислоты силой +1,24 е.и.х.) и гидрида магния (кислоты силой +1,78 е.и.х.), обнаружится электрофильная сила именно магния, а не протона молекулы воды.

Схема 10

Такое подозрение основано на том, что высокое значение силы катиона металла автоматически не обеспечивает превосходство заряда магния ($+1,78 > +1,24$ е.и.х.). В таких случаях необходимо также учесть то различие расстояний действия сил (положительных зарядов атомов), с которых они достигают электронов основания.

Это, очевидно, противоречит классическим представлениям, поскольку, согласно общепринятому мнению, такой атом водорода имеет ничтожно малый ("практически нулевой") ионный радиус. Однако эта точка зрения не соответствует действительности. Причина в том, что ни при каких условиях довести водород связи Н-Х до "полного" или "почти полного оголения" невозможно. Об этом говорит также небольшой расчет, проведенный с учетом оценочного значения ионного радиуса "катиона водорода" (около 47 пм) [8,21]. Но если даже ионный радиус водорода не достигает нулевого порога, а останавливается на значении 47 пм, то даже тогда сила влияния такого катиона оказывается в 2,42 раза большей, чем АС характеристика катиона магния. Например, сила сродства магния (+1,78:2,42=0,74) оказывается намного меньшей, чем сила "протона" (+1,24) воды. Следовательно, в такой конкуренции сил сродств молекулы превосходство воды как кислоты Полинга неоспоримо.

Совокупность изложенных выше данных показывает, что обнаружен подход, на основе которого удастся выявить и решить такие задачи теории и синтеза, которые на базе традиционных представлений не могли быть ни выявлены, ни решены когда-либо.

ՊՈԼԻԿՅԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐ ԵՎ ՀԻՄՔԵՐ

Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Քիմիական կապի ատոմների խնամակցական ուժերը լիցքային միավորներով և քանակորեն գիտատեղու համար առաջարկվում է մի մոտեցում, որի հենքում ընկած է քիմիական տարրերի ատոմների էլեկտրաբացասականության աղյուսակային արժեքները: Դա մի չափանիշ է, որը մոլեկուլների ատոմների խնամակցության գնահատման ժամանակ կատարում է այն դերը, ինչը կատարում է ածխածնային միավորը ատոմների և մոլեկուլների զանգվածները որոշելիս: Մոտեցման մեջ դրական լիցք կրող ատոմները կոչվում են պոլինգյան թթուներ, իսկ բացասական լիցք կրողները՝ պոլինգյան հիմքեր: Բերվում են փաստարկներ, որոնք ցույց են տալիս, որ բոլոր քիմիական ռեակցիաները հարուցվում են միայն էլեկտրոֆիլ մասնիկներով և ունեն միայն օքսիդավերականգնման բնույթ: Բնության մեջ նուկլեոֆիլ ռեակցիաներ ոչ գոյություն ունեն, ոչ էլ կարող են գոյություն ունենալ, իսկ այս մոտեցման կանխատեսումները, որպես կանոն, բացառություններ չեն ունենում:

L. PAULING ACID AND BASES

A. A. GEVORKYAN

The key problem of the chemistry is the affinity of atoms – both of loose and those of incorporated into chemical bonds. Meanwhile the problem is remained unsolved and shored in mystery. In the middle school it is mixed with the valence of atoms, whereas in the scientific literature it is attributed to such indefinite properties as the electrophilicity or nucleophilicity is.

This long-standing problem at last was solved on the basis of common electronegativity of loose atoms. It becomes possible by ascribing to partial ionic character of the chemical bond the tensors properties having only two particular significances – positive charge for less electronegative atom of the bond, and the negative one for more electronegative atom of the bond. Therefore the inner merit was found out which in atoms affinity estimation plays the role which is reminiscent to the carbon units role in the atoms and molecules mass evaluation in the chemistry.

Another long-standing problem, which also was solved in the same 2006 is the origin of chemical properties of so called electro neutral atoms. It was possible to argue that the chemical electro neutrality must be ascribed only to 6 noble gases. All other atoms cannot be considered as the species having complete electro neutrality on the reason that they have the same number of protons and electrons. Moreover if actually full electro neutrality is not occurred. Instead the part of positive charge after getting over its own electron sieves ("electron traps") maintained to another atom last shells electrons and detected as the chemical property of atom.

This portion of electrons by L. Pauling was termed as the electro negativity of atoms and is well recognized in the chemistry. Therefore one can conclude, that the chemical behaviour of atoms depends only on the portion of positive charge, which is not neutralized by its own electron sieves. That is why the noble gases cannot play the role of reagent (the initiator of chemical interaction); they may play only the role of electron source. It means that the role of the reagent may play only the positively charged species; in the nature the existence of nucleophilic reactions is excluded purely.

On the basis of this knowledge becomes possible the reveal and solution of the problems, which from the point of view of modern chemistry seem improbable. In the review the range of such "questionable" facts are described, demonstrating the validity as well as the great predicting power of the approach. Among those are the facts, according to which alkyl group induction effects reflected on the chemoselectivity of molecules even from the 8-10 single bond distances. It was shown, that even the origin of alkyl group induction effects may be described in the terms of partial charge units (in u.i.c.), and presented as the interference of positive and negative charges induced on the alkyl groups carbon atoms. Much more intriguing is the fact, that therefore the atom affinity is evaluated, which arises in the transition states of those interaction, and becomes possible to control the chemoselectivity of molecules. Similarly are quantified also the Brendsted and Lewis acids and bases, the R. Pearson's hardness and softness of acids and bases, G. Olah's magic acidity and so on.

Above mentioned data demonstrate that the universal approach is discovered (in the history of chemistry the first unified acid-base theory), on the basis of which may be quantified any interactions of atoms in the same natural units. It means, that from now on to ignore this possibilities of the approach will be practically impossible.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П.* Органическая химия. М., Бином, 2005, часть 1, глава 2,3, с. 78.
- [2] *Марч Дж.* Органическая химия. М., Мир, 1987, т. 1, с. 15.
- [3] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977.
- [4] *Днепровский А. С., Темникова Т. И.* Теоретические основы органической химии. М., Химия, 1979.
- [5] *Sykes, P. A.* Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry. Longman, Singapore, 1996, 416 p.
- [6] *Lowry Th. H., Richardson S. K.* Mechanism and theory in organic Chemistry. New York, 1981, p. 506.
- [7] *Полинг Л., Полинг П.* Химия, М., Мир, 1978, С. 161.
- [8] *Хьюи Дж.,* Неорганическая химия. М., Химия, 1987, 696 с.
- [9] Общая химия // под ред. Е. М. Соколовской, Г. Д. Вовченко, Л. С. Гузеев. Изд. МГУ, 1980, 724 с.
- [10] *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. М., Мир, 1971, 592 с.
- [11] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Косян С. М.* // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, с. 163.
- [12] *Геворкян А. А., Аракелян А.С., Косян С. М.* // ЖОрХ, 1987, т. 23, №8, с. 1660.
- [13] *Gevorkyan A. A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // *Tetrahedron*, 1997, v. 53, №23, p. 7947.
- [14] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х.* // ЖОХ, 2001, т. 71, №5, с. 676.
- [15] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2002, т. 72, №5, с. 821.
- [16] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А., Торосян Г.О.* // ЖОХ, 2001, 71, №8, с. 1405.
- [17] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 136.
- [18] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // ЖОрХ, 2005, т. 41, №1, с. 134.
- [19] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 92.
- [20] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 74.
- [21] *Геворкян А.А.* Обобщенная теория кислот и оснований. Новое воззрение на реакционную способность атомов и молекул. Ереван, Изд. Гитутюн, 2006, 158 с.
- [22] *Хьюккель В.* Химическая связь. М., ИЛ, 1960, 88 с.
- [23] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Гапоян А.Т.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 95.
- [24] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Гапоян А.Т., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 67.
- [25] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Гапоян А.Т., Петросян К. А., Мовсисян А. А.* // Хим.ж. Армении, 2006, т. 59, №4, с. 86.
- [26] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Асратян Г.В., Петросян А.Г., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №2, с. 83.