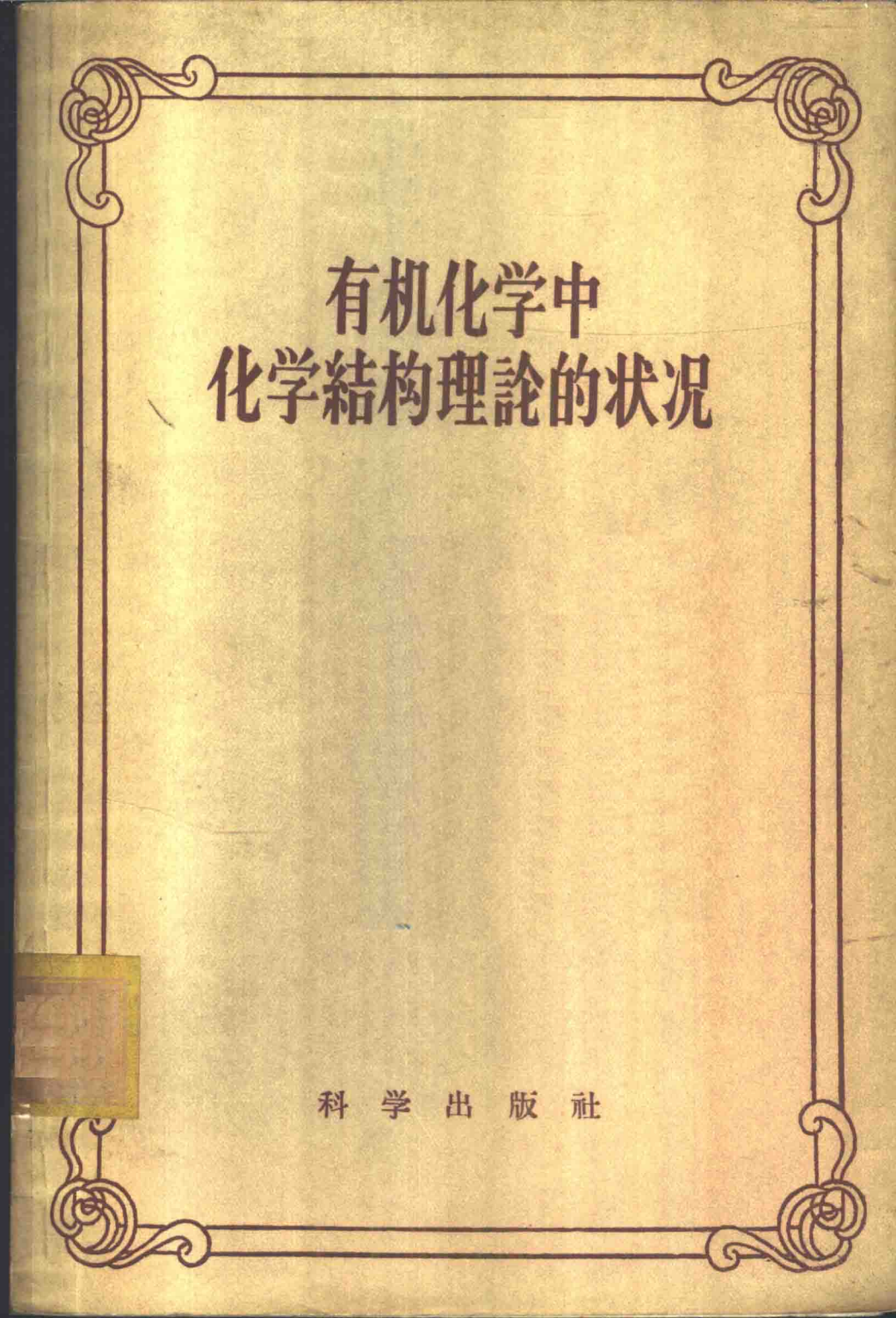




有机化学中 化学结构理论的状况



科学出版社

А. Н. ТЕРЕНИН, В. Н. КОНДРАТЬЕВ, И. Л. КНУНЯНЦ,
М. И. КАБАЧНИК, Н. Д. СОКОЛОВ, О. А. РЕУТОВ
СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АН СССР
Москва 1954

內 容 簡 介

1951年蘇聯科學院化學部曾召開有機化學中結構理論問題的全蘇討論會，A.H.切列寧院士曾在會上提出一篇報告，題為“有機化學中化學結構理論的狀況”（中國科學院前編譯局曾於1953年出版過這篇報告連同討論會發言記錄的中譯本）。隨後該報告經過蘇聯科學院化學部委員會根據1951年的討論會和1953年化學部召開的有機化學理論研究工作會議上的建議作了一些修改和補充。本書就是根據這篇改寫過的報告重譯的。

這個報告是近年來蘇聯在有機化學上的一項重要成就，它對化學結構理論的狀況作出了正確的、唯物主義的闡述，對有機化學理論的進一步發展起着推動的作用，報告中對共振論和中介論的唯心觀點進行了有力的批判。

本報告共有五部分，其中前言、第一、第三部分及第四部分的前十節係龔育之同志翻譯，其餘為劉若莊、鄒憲法、傅孝憑、葉秀林等同志合譯。

有機化學中化學結構理論的狀況

А.Н.切列寧 В.Н.康德拉捷夫
И.Л.克努仰茲 М.И.卡拔契尼克 著
Н.Д.索柯洛夫 О.А.列烏托夫

劉若莊 鄒憲法 龔育之 譯
傅孝憑 葉秀林

*

科學出版社出版（北京朝陽門大街117號）

北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

科學出版社上海印刷廠印刷 新華書店總經售

*

1958年12月第一版 書號：1525 字數：90,000
1958年12月第一次印刷 開本：850×1168 1/32
(通)0001—5,504 印張：3 1/2

定價：(10) 0.65元

目 錄

前言.....	1
一. 布特列洛夫學說及其在化學發展中的作用.....	3
二. 量子化學與結構理論.....	15
三. 論共振-中介概念	35
四. 關於分子中原子相互影響與反應性能的學說底現狀.....	47

前 言

最近 30 年來，有機化學獲得了極巨大的進展，這些進展根本地改變了這門科學底面貌。

在這段時期中，發現了大量新型的有機物變化，創造了合成有機物的新方法，提出了研究分子結構的新的、主要是物理學的方法。產生了這門科學底新的部門：高分子化合物和元素有機化合物化學、維生素、抗生素、激素、酵素、有機氟化合物等化學。有機化學與其他科學部門——物理學、生物學、醫學等——的聯系加強了。有機化學在工業中佔居了重要地位。在有機化學面前提出了更全面地掌握和控制化學過程、把它們轉變為連續的和互相聯系的操作的任務和創造具有預先指定的特性的新物質等任務。解決這些任務的途徑便在於深入地認識分子結構，詳盡地研究化學鍵底性質、原子相互影響底特點和原因以及有機物底反應性能，總起來說，就是全面地研究化學結構理論問題。

近年來積累的新的事實材料不但根本改變了對於許多種類化合物底化學性質的觀點，同時也根本改變了對於有機物反應動力和反應性能的觀點。物理學的研究方法以及反應動力學底研究在認識物質結構及其變化中起了巨大的作用。新的實驗研究方法，和量子力學一道，成為進一步發展布特列洛夫所建立的化學結構理論的強大的新推動力。現在，有機化學中已經奠定了電子觀念的堅固基礎，保證了理論底進一步發展。

同時，近年來，一種錯誤概念，即所謂共振-中介論，也在化學中流傳開來了，這種概念在蘇聯化學家底許多言論中，特別是在 1951 年關於有機化學中化學結構理論問題的全蘇討論會上，受到了批判。

本文是蘇聯科學院化學部委員會改寫過的報告，報告底基本論點曾經上述全蘇討論會同意。在改寫過的報告中，作了一系列

的修改和補充,這些修改和補充有的是1951年的討論會建議的,有的是1953年蘇聯科學院化學部召開的在有機化學理論方面做工作的學者的會議上提出的。

本文底作者認為自己的任務在於對化學結構理論現狀作出方法論上正確的、唯物主義的闡述。高等學校對此也有迫切的需要。作者希望他們的作品能引起大家更加注意有機化學理論和促進有機化學理論底進一步發展。

對這本書的批評和意見請寄交蘇聯科學院化學部 (Москва, Б. Калужская, д. 31)。

作者對那些在準備報告的過程中積極參加討論各個問題並提出自己的批評意見和有幫助的建議底全體同志,表示深厚的謝意。

一. 布特列洛夫學說及其 在化學發展中的作用

作為化學底基礎的化學結構理論，是由卓越的俄國化學家布特列洛夫建立的。正是在俄羅斯這個國家，化學結構理論第一次得到深刻的論證和明確的表述。俄羅斯先進科學底唯物的、進步的傳統促成了這一點。

十九世紀六十年代初年，化學和化學生產底發展達到了相當高度的水平。那時聚積了豐富的實驗材料和理論材料，在這些材料的基礎上產生了化學結構理論。

恩格斯是這樣地描述這一時期的：“……自然科學處在一個強烈的發酵過程之中，這個過程只是在最近十五年中才獲得了相對的、明確的完成。聚集了大量的以前不曾有過的新的材料供人們認識，但是，只是到最近才開始有可能在這一堆迅速堆積起來的混亂的發現之中建立聯系和秩序。”（恩格斯：“費爾巴哈與德國古典哲學的終結”，國家政治書籍出版局 1949 年版，第 22 頁；中譯本，解放社版，第 47 頁）

同所有的以許多實驗事實為基礎的巨大概括一樣，結構理論並不是一下就產生了的；在它之前有過許多探求有機化合物內部結構的嘗試。

熱拉爾 (Ch. Gerhardt) 和勞倫 (A. Laurent) 以對分子、原子和當量之間的差別的正確了解為基礎的一元觀念，比起舊的關於基的學說和柏采里烏斯 (Berzelius) 底二元——電化觀念來，是大大地進了一步。熱拉爾認為可以談到分子底結構，把它當作諸原子底實際配置。但他否認有可能根據化合物底化學性質來對分子結構作出判斷。

這種看法，在當時實際上還沒有物理的研究方法的條件下，等於原則上否認認識分子結構的可能性。

凱庫勒 (Kekulé) 達到了關於碳四價的概念和關於化合物分子底組成部份之間的聯系，特別是碳原子本身之間的聯系的概念。但是，凱庫勒雖然走在正確的道路上，却仍然不能擺脫熱拉爾底不可知論。在他的教科書中他寫道：“在化學中是談不到真正的理論的。全部所謂理論的見解都只是根據或然性和適當性的見解。”凱庫勒認為：“對元素的原子量、分子量以及化合物結構的觀點都只能用思辨的方法引導出來。”

柯爾柏 (Kolbe) 在自己的工作中得出許多沒有根據的公式。這是因為他不注意化合物中各個原子之間的聯系，並且不認為化學家有一天會認識到原子怎樣互相聯系以及它們怎樣配置在空間。他寫道：“我不能設想任何關於分子中元素原子互相聯系的方法的觀念，總之，化學家永遠不能獲得這種觀念”，“化合物中原子底空間配置將永遠保留在我們肉體的和精神的視野之外。”

這樣，十九世紀五十年代底下半期中有機化學理論的狀況可以大略地描述如下。當時極有影響的有機化學大師，例如柯爾柏與吳爾茲 (Wurtz) 認為說明分子化學結構的任務原則上不能實現。凱庫勒和古柏爾 (Couper) 接近了結構理論底基本論點。但是凱庫勒為舊傳統和熱拉爾底權威所俘虜，不能完成建立新理論的決定性的一步，而古柏爾的工作一開頭就中斷了。

創立新理論這一光榮任務底解決落到了亞歷山大·米海洛維奇·布特列洛夫底肩上。

布特列洛夫之於十九世紀下半世紀初建立化學結構理論，是化學史上的一次最偉大的事件。結構理論底建立，決定了有機化學底繁榮以及與之密切相關的有機合成工業底發展。化學結構理論是九十多年來照耀着有機化學的發展的燈塔。有機化學底巨大成就引導到建立例如苯胺染料工業、藥劑工業、人造絲工業、合成橡膠工業、合成原動機燃料工業等這些重要的化學工業部門，引導到建立抗生素工業、塑料工業、殺蟲劑工業，——這一切成就都只有在建立了化學結構理論之後才成為可能。

布特列洛夫在其於 1861 年作的報告“論物質底化學結構”中

替化學結構下了如下的定義：“從這樣的思想出發：物體成份中的每一個化學原子，都參與物體底形成，並且在其中以一定數量的屬於它的化學力（親合力）作用着，我把這種力底作用底分配叫做化學結構，由於這種分配使得化學原子直接地或間接地相互影響，聯合而組成化學粒子”。還有：“……複雜粒子底化學性決定於其元素的組成部份底性質、數量以及化學結構”（布特列洛夫全集第一卷，蘇聯科學院版，1953年，第70頁）。

由此可見，布特列洛夫提出的化學結構概念，包含了分子中原子底配置和鍵底分配的觀念以及分子中各個原子和原子團之間的相互影響的觀念。例如，布特列洛夫寫道：“……我們有權說，例如，在 CH_3Cl 中三個氫原子和氯原子都只和碳聯結，並不直接互相聯結； CH_2O 中氫和氧也是只與碳聯結而並不直接互相聯結。但是，從這裏却完全不能得出結論說，這些原子完全不表現任何相互影響；只不過這種影響屬於另外一種範疇——可以叫做並不直接聯結的原子之間的相互影響。”（同上，第430頁）

從關於原子相互影響的觀念出發，布特列洛夫更進一步發展了他的分子性質對於其化學結構的依賴關係理論底基本論點。布特列洛夫指出，根據對物質化學性質的研究可以確定物質分子底化學結構，知道了化學結構，就可以預見這一物質底許多性質。他進行了許多局部的概括，例如，氯酰中的氯，由於和羰基相鄰，所以較之於氯化烷中的氯，具有大得多的活動性等，從而寫道：“這些概括還是很不可靠、很表面的，但是，以它們為指導，就常常可以有足夠的把握根據物質底變化作出關於物質底化學結構的結論，反之，在某種程度上還可以預見具有一定的已知的化學結構的物體底性質。在更進一步研究之後這些概括，無疑會獲得更堅固的根據、更確定的形式，從而獲得定律的稱號。”（布特列洛夫全集，第2卷，蘇聯科學院出版，1953年，第441頁）

化學結構理論不僅能解譯當時已知的異構現象，確定已經獲得的物質底結構，而且也預示了獲得新物質的可能性。布特列洛夫及其學派底目的明確的、光輝的實驗研究論證了、確定了並且發

展了化學結構理論。布特列洛夫合成叔醇的研究和馬爾柯夫尼柯夫製備丁酸異構體的工作，用實驗證明了結構理論關於異構現象底本質的結論，這是這一理論底巨大成就。

布特列洛夫化學結構理論底基本論點是具有革命性的，它長期以來確定着有機化學發展的道路。門捷列夫是這樣描述布特列洛夫在創立結構理論中的作用的：“他企圖透入到那些使得各個元素聯結為一個整體，並賦與每一個元素以參加一定數目的反應的獨立能力的原因底最深處，把性質底差異歸之於元素底不同的聯結。

“這些思想以前也有人說出來過，但是，那或者是像古柏爾那樣片斷地說出來的，或者是從許多不願意知道熱拉爾的學者那兒聽到過……，或者是從像凱庫勒那樣公然認為一切都不可信，認為一切理論都只不過是一些整理方法的學者們底言行中透露出來的。”（門捷列夫全集，第15卷，蘇聯科學院出版，1949年，第297頁）。

把有機化學從迷途中引導出來的光榮，正好落在俄國學者底頭上，這並非是偶然的。應當記住，布特列洛夫之建立與發展化學結構理論是在十九世紀的下半葉，當時，俄國正生長着新的、資產階級的社會經濟關係，當時，以車爾尼舍夫斯基和杜布洛柳波夫為首的新的一代自由資產階級知識分子革命家正向沙皇制度和農奴制度進行不調和的鬥爭，熱烈地宣傳自由，進行啓蒙運動。

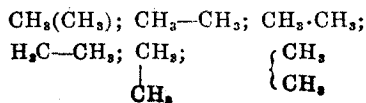
生產力在新條件下的發展，引起了自然科學在俄國的強大發展。俄國的學者走上了未經開拓的、獨創的道路，建立了科學中的新方向，揭明了自然界最重要的規律。羅巴切夫斯基揭開了數學底新領域，謝切諾夫和巴甫洛夫建立了關於人和動物高級神經活動的唯物的學說。季米里亞捷夫和米丘林奠定了生物學發展新階段的基礎，門捷列夫發現了自然界最重要的規律——周期律，布特列洛夫建立了化學結構理論。

俄國自然科學家底顯著特徵，便是他們唯物論的世界觀和對待自然現象的辯證觀點。

布特列洛夫在化學問題中總是站在唯物論的立場上，並從這一立場來與化學結構理論底反對者進行鬥爭。布特列洛夫寫道：“我們不僅有權利，而且也有義務在其全面的關係上來討論粒子和原子，把它們當作實際上存在的，並且堅信我們的見解完全不是沒有現實背景的抽象東西。正相反，我們可以勇敢地認為我們的見解與實際存在於客觀世界之中的、可以用我們通常的觀察、實驗、思惟方法認識的東西保持着一定的關係。”（布特列洛夫全集，第一卷，蘇聯科學院出版，1953年，第423頁）

並且，布特列洛夫明顯地強調指出，每一個化學粒子只能有一個一定的結構，在一個粒子中不可能有幾個不同的結構並存。他寫道：“如果我們現在試圖確定物質底化學結構，如果我們成功地用許多式子表現了它，那麼，這些式子雖然還未完全，却在一定程度上將成為真正的理性式。從這種意義上說，每一種物體只能有一個理性式，當物體底化學性質對其化學結構的依附關係的普遍規律成為已知時，這類的式子將成為全部這些性質的表現者。”（同上，第73—74頁）。這些觀點與凱庫勒的觀點顯然不同，凱庫勒把化學式僅僅看作表現化學反應的方法，並且認為化學式“無論如何都不能表現結構，即表現現存化合物中原子底配置。”

但是，布特列洛夫認為，粒子結構底唯一性並不能與我們用來在紙面上表現分子結構的方法相混淆。布特列洛夫寫道：“規定了主要的問題，現在不妨來談幾句次要的問題——式子寫法問題。記住了，問題不在形式，而在本質、在概念、在思想，並且注意到，表示異構現象的式子邏輯地必須表現粒子底真實，換言之，即表現存在於其中的某些化學關係，——於是不難相信，各種的書寫方法，只有當它便利地表現了這些關係時，才是好的。很自然，甚至要用不同的方法，在一定的場合，選取在這一場合更富於表現性的一種方法。例如，乙烷 C_2H_6 差不多可以完全無差別地描寫為：



顯然，問題不在於用點、用綫、用括號或者用橫寫的或直寫的符號。但是，當了解不甚確定時，換一個方法可能會引起猶疑。”（布特列洛夫全集，第一卷，蘇聯科學院出版，1953年，第431—432頁）

布特列洛夫指出了注意分子底組成部份之間的不斷運動與相互作用的必要。他寫道：“現在，我們不是把化合物看作某種僵死的、不動的東西；我們認為，正相反，化合物具有一種不息運動的本性，這種運動包含在其極小部份中，這些部份之間的特別的相互關係是不斷變化的，並且綜合成某種固定的平均結果。”（同上，第372頁）

此外，布特列洛夫運用能量守恆定律，指出了分子中各種運動形態之間的深刻聯系。他寫道：“在化合物中，化合起來的那些物質底一定種類的運動可能互相干擾，這種干擾底結果，根據力底守恆定律，轉換到新的、熱的運動形態。”（布特列洛夫全集，第二卷，蘇聯科學院出版，1953年，第483頁。）在另外一處地方他又寫道：“化學親力、熱、光以及其他的物質活動表現之間的實際聯系是極顯然的：光是一種運動——這是一個到今天已經差不多成為確定的真理了的假設；熱是一種運動——這從熱底力學理論發生之日起就已不再是一種或然的說法了；也許，要是誰把一切化學現象稱之為運動，也並不會錯。如果到了這樣一天，這一運動底全部各種形態之間的因果聯系都弄清楚了，那麼化學現象便會獲得自己的力學理論——名符其實的理論，並在科學中佔有自己的地位，作為嚴密的整體底一個特定部份，這種理論，與其他的部份——其他種類運動底理論一樣，要服從數學的分析。”（同上，第45頁）

門捷列夫是這樣描寫布特列洛夫這位學者的：

“亞歷山大·米海洛維奇·布特列洛夫，喀山大學底普通教授，是偉大的俄國學者之一。他是俄國的，一方面按其所受科學教育來說，一方面按其著作底獨創性來說。他是我們有名的齊寧（Зинин）院士底學生，他不是在外國而是在喀山成為一個化學家的，在喀山，還繼續發展着獨立的化學學派。

“亞歷山大·米海洛維奇學術著作底方向不是其先輩們底思想底繼續與發展，而是屬於他自己的。在化學中存在着布特列洛夫學派，布特列洛夫方向。”（門捷列夫全集，第15卷，蘇聯科學院出版，1949年，第295頁）

*

*

*

九十年來——從布特列洛夫到現在——結構理論經歷了繁複的發展道路。在大部份的場合，理論完全為事實所證實。而與理論不符合的個別情況，則正如布特列洛夫所說的，是特別有價值的。“為現有理論所不能解釋的事實對於科學是最為寶貴的，從對這些事實的研究中有優先權希望在最近的將來獲得理論底發展。”（布特列洛夫全集，第1卷，蘇聯科學院出版，1953年，第380頁）

克服這些矛盾，就促進了結構理論底發展。

結構理論充當着有機化學工業底科學基礎，反過來，有機化學工業底發展又在理論面提出一些新的任務。結構理論在其自身的發展過程中無論在預見化學化合物底不同類型和異構體數目方面，或是在預見有機物底基本化學性質方面，都獲得了無與倫比的力量。根據實驗，並堅持地以實驗作基礎，化學結構理論是深刻唯物的，是真實地反映了客觀存在着的、按其本質說來是辯證的有機化學規律。

前面已經說了，布特列洛夫理論底基本論點便是承認物質底化學性質對其分子化學結構的深刻的依賴關係。從物質底化學性質可以認識分子結構，根據結構又可以預見物質底化學性質。發展有機化學的主要路綫之一便是根據具體的有機化學材料來廣泛地驗證和發展這一基本論點。

以原子相互影響的觀念為指導，馬爾柯夫尼柯夫研究了各種的加合反應、取代反應、分裂反應，並且把所得到的實驗材料概括為以他的姓氏命名的著名“規則”。馬爾柯夫尼柯夫並不把他的規則看作孤立的規律，而是把它看作普遍規律底特殊表現。揭露相互影響底性質與歷程的任務，多年來，一直到今天，都曾經是而且仍然是理論有機化學底主要問題之一。

有機化學底豐富實驗材料使得有可能進一步作出結論，即在大多數的反應中，有機物分子底碳原子基本構架在化學變化過程中不起變化。

但是，實驗證明，這個規律並不是絕對的。發現了許多反應，在這些反應中，分子底碳原子構架發生了變化。在布特列洛夫發現 2,3-二甲基, 2', 3'-二經基丁烷重排之後，E. E. 瓦格涅爾 (Варнер)，Н. Я. 捷姆亞諾夫 (Демьянов)，А. Е. 法伏爾斯基 (Фаворский)，Н. М. 基寺涅爾 (Кижнер)，Н. Д. 澤林斯基 (Зелинский)，С. С. 納繆特金 (Наметкин)，霍夫曼 (Hofmann)，伯克曼 (Beckmann)，克萊生 (Claisen) 等在這一類反應的研究中，起了卓越的作用。

關於多鍵、芳香化合物、游離基等的概念底創立，是化學結構理論發展底重要階段，在許多場合中並且要求修正和改變化學結構觀念，有時還要求拋棄某些觀念，例如，碳在有機化合物中永遠是四價的觀念。

結構理論在說明異構現象預見異構體數目方面的決定性的成就是大家知道了的。但是，後來發現結構理論所預見的異構體數目有時却少於實際上已經找到的數目。

這就成為了建立有機物空間結構學說的根據，這一學說底個別論點，布特列洛夫曾經說出來過。他寫道：“如果原子實際存在，那麼我不懂，為什麼柯爾柏認為測定原子空間配置的一切企圖都會是徒勞的，為什麼將來不應該教我們進行這種測定？”(布特列洛夫有機化學著作選集，蘇聯科學院出版，1951 年，第 86 頁)

1874 年范·霍夫 (van't Hoff) 和列別耳 (Le-Bel) 把旋光異構體數目的問題與空間結構的問題聯繫起來，奠定了立體化學底基礎。1887 年維斯里柴諾斯 (Wislicenus) 發現了幾何異構現象，有機物分子空間結構的嚴密學說這時便建成了。化學結構理論底預見與事實之間的表面不一致便消失了。立體化學變成爲化學結構理論底一個部份。

正在發展的結構理論面前又遇到了一個在一定意義上可以說

是矛盾的問題，即現實存在的異構體底數目在許多情況下比起當時所預見的異構形式數目要少。其中包括，例如，乙烯醇及其最簡單的同類物底極端不穩性，在同一碳原子上配有兩個羥基的簡單二元醇底極端不穩性，在同一碳原子上配有一個羥基和一個鹵基的有機物底極端不穩性，還有，苯環上鄰位雙取代異構物底不存在。

在研究和合成有機物的過程中，有機化學家運用了化學結構理論，發現了許多重要的規律。上面說到了馬爾柯夫尼柯夫底工作，他發現了加合與取代底規律，總括成一個著名的規則。還必須提到札依采夫-瓦格涅爾 (Зайцев-Вагнер)、克拉蘇斯基 (Красуский) 等關於加合反應和分裂反應的規則，波波夫 (Попов) 用以確定許多酮類底結構的規則，艾里捷柯夫 (Эльтеков) 揭明乙烯醇及其同類物轉化為相應的羰基化合物的規則等。

法伏爾斯基關於不能在伍圓中和陸圓中組成雙鍵或叁鍵底二烯體系的規則，布列特 (Bredt) 規則等都起着重要的作用。對物質底化學性質對其結構的依賴關係問題，進行了詳細的研究，特別研究了個別官能團底反應性能對分子底化學結構及分子中原子相互影響的依賴關係問題。發現了許多有機化學新反應，確定了控制這些反應底過程的規律與規則。例如，柯諾伐洛夫關於碳氫化合物硝化作用的經典性的研究證明了在硝化時，伯位的、仲位的、叔位的碳原子底行徑之差異。

化學與化學工業底發展堅持地要求我們在化學理論方面的知識更加深入，以便有意識地控制實驗室中和生產中的化學過程，獲得各種物質。在有機化學中開始特別感到認識化學鍵底性質的必要。僅僅是關於單鍵和多鍵的觀念已不足用來了解許多物質底實際化學結構了。它們的化學結構不能用通常的結構式十分精確地表現出來。

在有機化學中電子理論出現之前的一段長時期中，這種情況，曾經引起許多假設底出現，有機化學家企圖運用這些假設克服上述的以及其他的一些困難。其中有幾種假設在深入了解化學鍵底性質方面是走了最初的幾步。

這裏可以提到凱庫勒關於鍵擺動的概念，M. A. 伊林斯基 (Ильинский) 關於價之可分性的概念，泰耳 (Thiele) 底在某種程度上說明了共軛體系和芳香體系底性質的部份價理論，以及親合度 (сродствомкость) 理論等等。

後來，B. A. 伊茲曼爾斯基 (Измаильский) 在研究色彩問題的時候，碰到某些有機染料分子中的這樣一種原子相互影響事實，由於這種影響，這些染料底化學結構不能用一個通常的結構式單一地表現出來。

上面所列舉的以及許多其他的有機化學方面的研究，發展了和深化了化學結構理論，因此，這個理論變成爲一種有力的武器，可以預見合成方法和尚未獲得的化合物底性質，可以預見未知的新種類的有機物存在的可能性。用化學結構理論武裝起來了的有機化學家到今天有了可能去合成具有高度複雜性的有機物，確定異常複雜而且極易變化的天然化合物底結構，這些化合物有時具有非常重要的生物學上的作用。

* * *

上一世紀六十年代末了，德米特里·伊凡諾維奇·門捷列夫找出了化學元素週期律，完成了科學史上最偉大的發現之一，一下子把化學提昇到新的、更高的水平，代替了數目不定、種類不同、而且互不相關的化學元素的一團混亂，出現了反映元素底辯證統一的嚴密的元素系統。化學與物理學以後的發展是與全面運用門捷列夫底發現密切相關的，並且日漸深刻地透入週期律底本質。

在門捷列夫週期律底基礎上，在十九世紀末發現電子的基礎上，建立了原子結構理論。新的理論中確定了元素底性質對其原子底結構的依賴關係，提出了週期律底物理解釋。

原子結構理論是有機化學中電子論觀念底基礎。化學中的電子理論底第一件任務便是用電子來說明化學鍵和結構式。以後更做了一些努力來解決有機化學底根本問題——有機化合物反應性能底性質問題和分子中原子相互影響的問題。

說明有機化合物之反應性能的初步嘗試是以氧化還原過程底

電子解釋為基礎的。這些思想進一步便引導到有機分子吸電子的和給電子的反應性能的概念，這些概念在今天仍然完全保持着自己的意義，並且得到了成功的發展。

分子中原子和原子團相互影響底性質與歷程得到了以“電子轉移”概念為基礎的說明。這種電子轉移決定於參加構成分子的多種元素在門捷列夫週期系統中的位置。以布特列洛夫和馬爾柯夫尼柯夫底例子為例，分子中任何原子底影響通常是取決於這一物質底性質與另一物質（在這個物質分子中，所研究的原子的地位由一個氫代替了）底性質的比較。用這種方法整理了原子相互影響底各種類型與歷程。

這些問題，後來由於運用了量子力學及實驗的物理研究方法來解決化學結構理論問題，得到了更為深刻的研究（參看第二節和第四節）。

這裏又重新證明了偉大的羅蒙洛索夫底著名的話：化學和物理學“互相聯結着，缺少這個，那個就不完善”。注意到化學和物理學的相互聯系與相互交錯，就必須時刻記住，這兩門科學交界的部分（必須從兩方面來研究這個部分）是特別重要的，因為，“正是在這種地方應該可以期待最大的成果。”（恩格斯：“自然辯證法”，國家政治書籍出版局，1950，第235頁；中譯本，“辯證法與自然科學”第179頁）

運用物理學方法於有機化學之中，不僅豐富了和深化了化學知識，並且還開闢了進一步研究的新道路。

運用了這些方法成功地說明了許多化學反應底歷程，其中包括非常重要的燃燒反應歷程，實驗地證明了不穩定的中間化合物（基）底存在，研究了這種基的形成過程和其基本的物理化學的特性。

光化學方面的工作具有重要的意義，這一門學問開闢了研究分子結構及其與輻射的相互作用過程的新道路。

光的綜合散射法及其他許多光譜研究方法是分析分子構成與結構的有力工具。振動光譜理論方面現在得到了重要的成就：因

而提出了計算多原子分子振動的方法，這個方法能够確定分子底結構與其振動光譜之間的關係。

運用物理的研究方法得到了分子底許多最重要的量的特徵。

用現代的電子照像的、X 射綫照像的和光譜分析的方法研究有機物分子中或結晶體中原子底幾何形狀，證明了有機化學立體化學觀念底正確性。這些方法能測定許多有機化合物分子中的原子間距離與鍵角，提供這些分子底幾何形狀底詳細圖景，確定同一類型鍵底原子間距離和鍵角底近似的恆定性關於分子和各個原子團底幾何的材料，成功地用來預見了許多化合物分子底幾何形狀，用來分析了可能的空間障礙和環中鍵角底張力，以及用來估計了這些因素對許多分子底化學結構和化學行為特點的影響。

光譜分析和電子照像研究方法底運用、偶極矩底量度、以及物質熱容底測定，使得有可能使古典有機化學關於複雜分子中原子團圍繞單鍵而自由轉動的觀念大大精確化。

燃燒熱、化學轉化熱、熱容之量度，引導到測定物質最重要的熱力學特徵——形成能、熵、自由能。知道了這些量便可以作出關於分子穩定性的有根據的結論，並測定化學反應平衡常數。

研究分子底轉動光譜、振動光譜、電子光譜，可以測定分子能級，確定分子化學結構與分子光譜之間的聯系。量度分子折射可以測定許多分子底極化性，在有些場合下還可以指出，極化性怎樣反映在分子反應性能上。

偶極矩底量度使得有可能去測定分子和不同原子團底極性，得到關於分子中電荷分佈的定性的觀念，在有些場合還可以指出這種分佈和反應性能之間的關係。

近年來，在化學中廣泛運用了標記原子方法，用這種方法確定了一系列的新規律，這些規律對於有機分子底結構與其反應性能的關係問題具有重要意義。

爲了解決化學結構與反應性能問題，還成功地運用了一些其他的物理研究方法（放射光譜學，радиоспектроскопия，磁共振法，中子照像術等）。