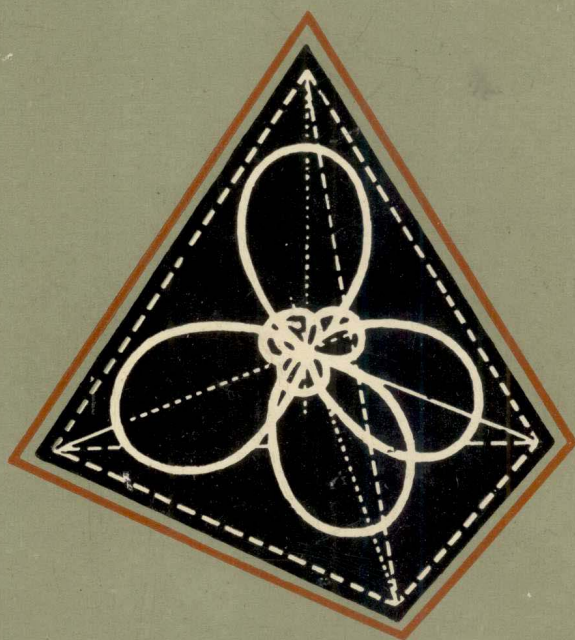


С. Мюллер

НОВЫЕ
ВОЗЗРЕНИЯ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ



И * Л

***Издательство
и н о с т р а н н о й
л и т е р а т у р ы***

NEUERE ANSCHAUUNGEN DER ORGANISCHEN CHEMIE

*Organische Chemie
für Fortgeschrittene*

VON
EUGEN MÜLLER
O. PROFESSOR UND DIREKTOR DES INSTITUTS
FÜR ANGEWANDTE CHEMIE DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN

ZWEITE GÄNZLICH UMGEARBEITETE
AUFLAGE

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

1 9 5 7

Е. М ю л л е р

НОВЫЕ ВОЗЗРЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ Х И М И И

*Органическая химия
для
углубленного изучения*

ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

В. М. ПОТАПОВА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

академика

А. Н. НЕСМЕЯНОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва · 1960

Аннотация

Книга посвящена теоретическим проблемам органической химии. Подробно рассматриваются с точки зрения электронной теории многие реакции органических соединений. Книга состоит из трех глав: „Простая атомная связь”, „Двойная атомная связь” и „Тройная атомная связь”.

Глава А содержит квантовомеханическое описание атомных связей, изложение особенностей одноэлектронной и двухэлектронной связей и метода молекулярных орбит. Рассмотрены реакции, характерные для простых связей углерод — углерод, и дано их объяснение с электронной точки зрения.

В главе Б приводится квантовомеханическое толкование двойной углерод-углеродной связи, рассматривается система сопряженных двойных связей и реакции, характерные для этого типа связей. Описываются соединения с двойной углерод-кислородной связью и ароматические системы.

Глава В содержит описание свойств ацетиленовых систем, соединений с тройной связью азот — азот и азот — углерод.

Книга рассчитана на химиков, знакомых с основными началами органической химии, и является ценным пособием для углубленного ее изучения.

Редакция литературы по химии

Предисловие редактора

„Новые воззрения в органической химии” Е. Мюллера написаны в оригинальном плане. Сделав введение, посвященное природе химической связи, автор располагает материал по признаку характера связи атомов в ключевой их группировке, определяя по ней химическое лицо соединения. Этот необычный для курсов органической химии и в какой-то мере формальный, как, впрочем, и всякий иной, принцип расположения материала иногда устанавливает неожиданные соответствия и параллели, что, разумеется, ценно.

На этой канве автор разворачивает картину органической химии — структуры, химической физиологии, реакционной способности и механизмов реакционных превращений избранных им типов веществ. Теоретические воззрения разворачиваются попутно на той же канве. В таком плане, очевидно, не находят места сложные природные соединения — углеводы, алкалоиды, антибиотики и витамины разных классов и типов и особенности их химии. Поскольку автор ограничивает свой выбор связей, по которым классифицирует материал, простейшими и наиболее обычными, из его рассмотрения выпадает целый ряд своеобразных классов веществ, например многие элементоорганические, все металлоорганические соединения, не говоря уже о таких своеобразных и привлекающих внимание за последние годы, как сандвичевые структуры, карбонилы и т. д. Но и в пределах избранных им рамок автор достаточно произвольно выбирает материал и, как это, к сожалению, бывает довольно часто в послевоенное время, уделяет исключительно мало внимания советским работам. Не было никакой возможности восполнить этот недочет иначе, как

некоторыми разрозненными примечаниями редактора, лишь в очень малой степени поправляющими дело.

Не приходится сомневаться, что, несмотря на такой характер книги, ее с интересом и пользой прочтут химики-органики — исследователи, преподаватели, аспиранты и студенты, желающие полнее овладеть своим предметом.

А. Несмеянов

„...Теория есть не что иное, как наблюдательный пункт, который должен дать возможность рассмотреть в единстве известные факты и предвидеть новые; наблюдательный пункт, ценность и значение которого, конечно, могут меняться с развитием науки”.

Иоганн Тиле

Предисловие автора к первому немецкому изданию

Успехи в областях органической химии и физики, достигнутые со времени появления теории валентности Тиле, делают своевременным краткое изложение новых взглядов в органической химии. Наряду со структурной теорией, сохранившей ценность в пределах своих границ, в последние годы со все возрастающим успехом развивается электронная теория. Она устраняет нечеткую формулировку прежнего понятия валентности, что часто приводило к ошибочной постановке вопросов, неправильным заключениям и к спору о мнимых проблемах. С другой стороны, электронная теория дает возможность предвидеть еще неизвестные факты и заставляет тем самым ставить новые опыты. Она является новым наблюдательным пунктом в том смысле, как об этом говорил Тиле.

В предлагаемой книге делается попытка истолковать с точки зрения современных взглядов свойства и реакционную способность органических соединений, включая важные природные вещества. В отличие от обычного построения курсов органической химии, содержание данной книги расположено соответственно валентным состояниям углеродного атома. Приведенные сведения используются далее для истолкования внутримолекулярных изменений структуры и зависимости между строением и окраской органических соединений. Поскольку по кинетике реакций и катализу имеются хорошие монографии, эти разделы здесь не излагаются.

Для преодоления необоснованной боязни электронной теории, еще часто наблюдающейся у химика, привыкшего к классической структурной теории, особое внимание уделено рассмотрению опытных данных, ведущих к созданию новых представлений. Исследования химика-органика в сочетании с результатами, полученными физиками, дали возможность постепенно завоевать этот новый наблюдательный пункт.

Не с целью чистого „теоретизирования“ написана эта монография. Она должна расширить кругозор химика и стимулировать развитие экспериментальных работ, а также найти применение в преподавании химии в высшей школе.

Предлагаемая книга предназначена поэтому для химиков, а также для физиков и биологов, проявляющих интерес к химии, и имеет целью осветить современные взгляды в области органической химии.

Инициатива создания книги принадлежит проф. Бутенандту, которого я сердечно благодарю за просмотр рукописи. Особую благодарность я должен выразить доктору Эйстерту за многочисленные указания, а также за чтение рукописи и корректуры. Обмен мнениями между нами существенно облегчил мне написание книги. За просмотр отдельных частей я благодарю проф. Глей, проф. Шнейдер, проф. Сивертса, доктора Шмакула и проф. Стюарта. При просмотре корректур мне помогали А. Лангербек, Е. Тиц и В. Ридель.

Е. Мюллер

Иена, май 1940

Предисловие автора ко второму немецкому изданию

Бурное развитие электронной и квантовой теории химической связи со времени выхода первого издания в 1940 г. потребовало коренной переработки всего содержания книги. Ввиду неблагоприятных условий военных и послевоенных лет это удалось выполнить лишь теперь.

Распределение материала книги вновь построено на оправдавшем себя принципе систематизации по состояниям связей. Добавлен вводный раздел о квантотеоретическом описании атомной связи, в котором рассматриваются основные понятия с привлечением метода квантотеоретического мышления, как основы для обсуждаемых позднее вопросов. В новое издание включена химия высокомолекулярных соединений в тех местах, где соответствующий материал может быть логично изложен вслед за химией „микромолекулярных“ веществ, расширяя и дополняя ее. Учтено также современное развитие химии алифатических соединений. Механизмы реакций перегруппировки можно найти теперь в расширенном виде в соответствующих местах текста, а не в отдельной главе. Имевшиеся в первом издании главы о свободных радикалах, строении и окраске опущены. Самостоятельная глава о свободных радикалах, включая реакции, индуцируемые радикалами, ввиду большого объема материала далеко вышла бы за рамки книги. То же относится и к главе „Строение и окраска“. Современное развитие химии свободных устойчивых и неустойчивых радикалов отражено, однако, в соответствующих местах книги, поскольку описание механизмов реакций невозможно без представления о свободных радикалах.

Бурное развитие современных представлений в органической химии — развитие не только вглубь, но и вширь, заставляет ограничить изложение колоссального по объему материала. Следствием этого является несколько произвольный выбор материала. Читатель может не найти той или иной реакции, представляющейся ему важной.

Если, несмотря на все усилия автора, им не упомянуты весьма важные вопросы, он будет благодарен за замечания и указания по существу.

Вводную главу квантотеоретического описания связей любезно просмотрел проф. Г. Кортюм. Кроме того, доктор Хенека, доцент Г. Креше, доктор Фриз, доктор Лей и Рундель взяли на себя труд внимательного чтения текста. Я выражаю сердечную благодарность всем, кто любезно помогал мне в создании этой книги.

Е. Мюллер

Тюбинген, сентябрь 1956.

А. ПРОСТАЯ АТОМНАЯ СВЯЗЬ

1. Введение

Одной из в высшей степени важных проблем химии является вопрос о типе, существовании и значении связующих сил, посредством которых из атомов [1] образуются молекулы [2]. Эти силы в конечном счете обуславливают и поведение молекул в реакциях [3]. Мысленно следя за развитием наших представлений в этой области, можно убедиться в теснейшем переплетении химии и физики. В начале XIX столетия под влиянием успехов учения об электричестве возникла электростатическая теория связей (дуалистический принцип Берцелиуса, 1812 г.) [4], применение которой прежде всего в области неорганической химии привело к блестящим результатам. Однако перенести эту теорию в область быстро развивавшейся органической химии не удалось. Позднее будет показано, что эти старые представления теперь вновь проявляются, например в представлении о гиперконъюгации (σ -сопряжении) метильной группы или в граничных полярных формулах четыреххлористого углерода и аналогичных соединений (см. стр. 139, 538).

Органическая химия вначале пошла по иному, особому пути. На основе теории типов Жерара, структурной теории Кекуле, а также пространственных представлений Вант-Гоффа и ЛеБеля была создана система, пригодная почти во всех случаях, которая не давала, однако, обоснованного объяснения типа и существа связующих сил в молекулах. Стимул для дальнейшего развития наших представлений о характере связи атомов в молекулах дали почти одновременно органический эксперимент и физическая теория. Гомберг [5] открыл в 1900 г. первый свободный радикал. Это открытие прежде всего, казалось, опровергало многие тысячи раз оправдывавшийся принцип постоянной „четырехвалентности“ атома углерода и способствовало постановке вопроса о природе сил, связывающих атомы. Планк¹⁾ создал в начале нашего столетия квантовую теорию, а в результате

¹⁾ См. [6].

изучения спектров и развития теории строения атома [1] было установлено, что атомы построены из положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов [7]. Вновь была выдвинута электростатическая теория связей, которая на основе предложенного Косселем¹⁾ принципа октетных оболочек в соответствии с периодической системой элементов позволила понять образование и устойчивость ионных соединений. Непосредственное перенесение этих представлений на связующие силы в органических веществах, а также в простых неорганических молекулах, таких, как водород, кислород, галогиды и др., не дало положительных результатов, как и более ранняя попытка Берцелиуса. Лишь Льюису [9], а позднее Лэнгмюру [10] удалось существенно расширить теорию строения атома с целью истолкования существа химической связи в органических веществах. Исходя из наблюдения, что в большинстве органических веществ (с очень характерными исключениями) общее число электронов является четным, Льюис заменил валентную черточку структурной теории электронной парой, в результате чего в сочетании с принципом октетных оболочек Коссееля, удалось дать качественную картину химической связи. Однако по-прежнему отсутствовало глубокое понимание процесса возникновения типичной атомной связи и сил, лежащих в основе этого процесса. Такое понимание стало возможным исключительно на основе новейшей квантовой механики с существенным использованием математического аппарата, правда, при отказе от наглядности и полноты решения вопроса. Приложение квантовой механики к проблемам органической химии стало сейчас специальной областью теоретической химии [3,11—16]. Химику-органику, изучающему вещество и его изменения, как правило, интересны лишь принципиальные основы и результат — решение проблемы. Математическая сторона дела его интересует меньше. При этом особенное внимание химика-органика привлекают те решения, которые обобщают и позволяют понять упрощающие правила и закономерности, которые давно уже эмпирически выведены на основании большого фактического материала; те решения, которые выявляют мнимые проблемы или открывают новые, неисследованные области. Все это позволяет понять, что является правильным критерием оценки современных взглядов в органической химии.

1. Ионные и атомные связи как предельные случаи

а) Ионные связи

По теории Коссееля, образование бинарных солей типа хлористого натрия осуществляется путем присоединения или отдачи электронов с созданием в образующихся ионах конфигурации инертного

¹⁾ Попытка объяснить химическое взаимодействие при помощи электронной теории ранее была предпринята Штарком [8].

газа. Связь образовавшихся ионов в основном обуславливается электростатическими силами:



Из приведенного уравнения образования молекулы хлористого натрия видно, что атом натрия приобретает при отдаче своего валентного электрона конфигурацию ближайшего предшествующего в периодической системе инертного газа; атом галоида, присоединяя этот электрон, приобретает октетную конфигурацию следующего инертного газа.

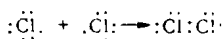
Из нейтрального атома натрия с нулевой валентностью возник положительный одновалентный ион, из нейтрального атома хлора — одновалентный отрицательный ион. Для строения подобных соединений характерна, например, далеко идущая взаимная независимость ионов, сольватированных в растворителях с высокой диэлектрической постоянной. Лишь в кристаллической решетке имеет место регулярное, осуществляющееся преимущественно по законам электростатики сочетание ионов, однако и здесь нельзя приписать определенному катиону связь с определенным анионом [1]. Понятие молекулы как таковой применимо лишь к парообразному состоянию ионных молекул, испаряющихся без разложения. Вещества, существующие в виде ионов (заряженных частиц), являются хорошими проводниками электричества. В остальном электростатическая теория ионной связи также достаточно хорошо объясняет соотношения, наблюдающиеся для многих неорганических ионных соединений. Так, например, находят объяснение высокие теплоты возгонки (для соединений типа хлористого натрия около 50—60 ккал), высокие температуры плавления, растворимость в растворителях с высокой диэлектрической постоянной и многое другое. Энергии решетки галогенидов щелочных металлов могут быть, например, вычислены из измеренных межионных расстояний решетки с помощью одного лишь закона Кулона с точностью до 1—2%. Для процесса образования ионов из нейтральных атомов имеет значение дополнительный квантовомеханический эффект.

б) Атомные связи

Хлористый натрий можно рассматривать как один из предельных случаев химической связи, когда имеется ионная, или гетерополярная, связь. Молекула водорода является примером другого крайнего случая — атомной, или гомеополярной (ковалентной), связи. Соединения этого типа образуют в твердом состоянии молекулярные решетки, удерживаемые сравнительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса, что обуславливает незначительные теплоты возгонки (~ 10 ккал), низкие температуры плавления и кипения.

Основываясь на октетном принципе Косселя, Льюис постулировал, что при образовании, например, молекул водорода или хлора

из соответствующих атомов, конфигурация инертного газа достигается путем возникновения обобществленной пары электронов. По одному электрону от каждого из участвующих в связи атомов переходит в совместное владение (sharing electrons), дополняя таким образом электронную оболочку каждого из атомов до октета:



Из приведенной схемы видно, что связь возникает за счет неспаренных электронов. Следовательно, для возникновения связи, а тем самым и для химических свойств данных элементов, определяющим фактором является не общее число внешних электронов, а прежде всего число неспаренных электронов.

Какие силы вызывают создание атомной связи с помощью обобществленной электронной пары? Эту проблему можно решить двумя различными путями: или методом Гейтлера и Лондона [17], Слейтера [18] и Полинга [19, 20], или способом Гунда [21], Мулликена [22], Хюккеля [23], Герцберга [24] и Леннард-Джонса [25]. Прежде всего остановимся на методе Гейтлера—Лондона, который возник раньше и который тесно связан с представлениями Льюиса о связи с помощью пары электронов.

2. Квантовомеханическое истолкование атомных связей

а) Волновая механика Шредингера

Дифференциальное уравнение Шредингера, положенное в основу волновой механики (см., например, [1], стр. 182), можно получить из имеющего общее значение колебательного уравнения Даламбера для распространения волнового движения в пространстве и во времени:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \Delta \psi = \frac{1}{u^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2},$$

где ψ — колеблющаяся величина, например электрический вектор электромагнитного колебания, u — скорость распространения волны.

С этой целью уравнение Даламбера комбинируют с уравнением Де-Бройля

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v},$$

которое приписывает импульсу $m \cdot v$ движущейся частицы волновое движение с длиной волны λ . Если заменить кинетическую энергию частицы $\frac{1}{2}mv^2$ разностью $E - U$, где E — общая энергия, а U — потенциальная энергия, то с помощью разложения колебательного движения на долю, зависящую от времени, и долю, от времени не зависящую, получают уравнение Шредингера, описывающее зависимость ψ от положения в пространстве для стационарных, т. е.

не зависящих от времени, состояний:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\psi = 0.$$

Из теории дифференциальных уравнений в частных производных следует, что только при определенных значениях входящего в уравнение параметра E можно найти однозначное, конечное и постоянное решение. Эти величины E называются собственными значениями дифференциального уравнения. Встречающаяся в уравнении Шредингера общая энергия системы E представляет собой подобное собственное значение. Соответствующие решения дифференциального уравнения (так называемые собственные функции ψ) занимают при описании атомных процессов место стационарных орбит старой модели атома по Резерфорду—Бору. Положение движущегося электрона как функции времени теперь не может быть указано точно: величина ψ^2 , квадрат собственной функции, представляет собой вероятность нахождения электрона в определенном месте. Эта функция характеризует, следовательно, в известном смысле распределение плотности заряда „электронного облака”, которое можно представить как бы непрерывно „размазанным” в пространстве.

б) Одноэлектронная связь

Уравнение Шредингера можно использовать для решения проблемы простейшей связи, а именно связи двух положительных ядер, при помощи одного электрона. Такая связь имеется в обнаруживаемом спектроскопически ионе H_2^+ . Одноэлектронная связь встречается относительно редко, так как она, во-первых, возможна только между двумя атомами с совершенно равным сродством к электрону, а во-вторых, только у легких элементов. Значение одноэлектронной связи состоит в относительно простом (в том числе и в математическом отношении) ее изображении, однако такая связь имеет все особенности и свойства, характерные для прочих атомных связей.

Одноэлектронную связь можно описать следующим образом. Составные части молекулы, т. е. Н-атом (протон a + электрон) и протон b сначала рассматривают как изолированные и расположенные далеко друг от друга. Энергия системы равна тогда сумме энергий Н-атома и протона. Если приблизить протон к Н-атому так, чтобы расстояние между обоими ядрами составило около $2\text{\AA}$, то происходит образование молекулы H_2^+ . Теперь уже невозможно решить, образована ли молекула из первоначального Н-атома и протона b или, наоборот, из протона a и Н-атома, в состав которого входит протон b . Можно, следовательно, представить себе такие крайние положения электрона:

- а) находится у ядра a ,
- б) находится у ядра b ,

в) принадлежит одновременно обоим ядрам в виде электронного облака, статистически распределенного между обоими ядрами и вокруг них:



Этот „обмен” электрона характерен для образовавшейся связи; он приводит к уменьшению энергии по сравнению с состояниями „а” и „б” и тем самым к стабилизации молекулы. Эту энергию связи можно вычислить по уравнению Шредингера [26.] При большом расстоянии между ядрами для случая „а” получают одно решение соответствующего уравнения Шредингера ψ_a , отвечающее энергии разделенной системы „а”. Для случая „б” получают второе решение ψ_b , которое отлично от ψ_a , однако соответствует той же величине энергии. Если имеются две функции, относящиеся к одному значению энергии, то линейная комбинация их¹⁾ также является решением:

$$\psi = c_1\psi_a + c_2\psi_b,$$

где c_1 и c_2 — определенные коэффициенты. Это уравнение как линейная комбинация функций ψ_a и ψ_b также представляет собой приближенное решение. Коэффициенты c_1 и c_2 подбирают так, чтобы общая энергия молекулы E была минимальной. Иными словами, из всех возможных приближенных функций с помощью так называемого вариационного исчисления выбирают наилучшее приближенное решение. При этом за ψ_1 и ψ_2 выбирают подходящие собственные функции: в рассматриваемом случае, например, функции Н-атома. Способ, следовательно, сводится к определению ψ как функции c_1 и c_2 таким образом, чтобы общая энергия была минимальной. В результате расчета получают отношение $\frac{c_1}{c_2} = \pm 1$ или $c_1 = \pm c_2$ и приходят тем самым к двум решениям, соответствующим двум состояниям с двумя различными энергиями E_1 и E_2 ²⁾:

$$\psi_1 = c_1(\psi_a + \psi_b); \quad \psi_1 = (\psi_a + \psi_b)/(2 + 2S_{ab})^{1/2};$$

$$E_1 = E_0 + \frac{e_0^2}{R} + \frac{C + J}{1 - S_{ab}};$$

$$\psi_2 = c_1(\psi_a - \psi_b); \quad \psi_2 = (\psi_a - \psi_b)/(2 - 2S_{ab})^{1/2};$$

$$E_2 = E_0 + \frac{e_0^2}{R} + \frac{C - J}{1 - S_{ab}}.$$

¹⁾ Это является фундаментальным принципом волновой механики (принцип наложения). Если все применяемые функции линейны, то можно налагать некоторое число отдельных решений, образуя новые функции, которые также являются решениями.

²⁾ E_0 — энергия Н-атома в основном состоянии, R — расстояние между ядрами. e_0^2/R является, следовательно, кулоновской энергией отталкивания обоих ядер. Имеется ли между Н-атомом и протоном отталкивание или притяжение, зависит, следовательно, исключительно от последнего члена в выражении для E .