29

Период физической органической химии

(1914-середина 80-ых годов XX века)

Период, охватывающий две мировые войны, стал ключевым в становлении современной органической химии и в завершении построения ее основ. Сотни блестящих ученых внесли свой вклад в эту гигантскую работу. Мы познакомимся с многими из них в течение этого курса лекций.

Вследствие мощного междисциплинарного взаимодействия с физикой и математикой произошло полное обновление методического арсенала исследований структуры и реакционной способности органических соединений.

30

Его основу стали составлять методы спектроскопии всех видов, масс- спектрометрии, рентгеноструктурного анализа и многие другие. Различные виды хроматографии стали основными методами анализа, разделения, очистки и идентификации органических веществ.

Несмотря на то, что синтетические исследования, в том числе разработка новых синтетических методов продолжаются необычайно широким фронтом, главным направлением в этот период становится изучение механизмов химических реакций и построение теории, которая описывает связь реакционной способности органических соединений с их строением. Здесь и были получены наиболее важные результаты.

Вместе со спектроскопией в химию пришла квантовая механика. Блестящая плеяда физиков стояла у ее истоков. Вот эти великие имена:

Нильс Бор, удостоенный Нобелевской премии по физике в 1922 году «за заслуги в изучении строения атомов и испускаемого ими излучения».

Луи де Бройль, получивший Нобелевскую премию по физике в 1929 году «за открытие волновой природы электрона».

Вернер Гейзенберг, которому была присуждена Нобелевская премия по физике в 1932 году «за участие в создании квантовой механики».

Эрвин Шредингер и Поль Дирак, совместно получившие Нобелевскую премию по физике в 1933 году «за создание новых продуктивных форм атомной теории».

Макс Борн, удостоенный Нобелевской премии по физике в 1954 году «за фундаментальные исследования по квантовой механике, особенно за статистическую интерпретацию волновой функции».

В 1916 году Вальтер Коссель сформулировал первые представления об электронной природе ионной химической связи, а Гильберт Льюис выдвинул предположение о том, что в образовании ординарной ковалентной химической связи принимают участие два электрона - по одному от каждого из

31

взаимодействующих атомов. Однако эта важная гипотеза оставляла без ответа фундаментальный вопрос о том, какова природа этого взаимодействия. Ответ на него был дан в 1927 году в работе В. Гейтлера и Ф. Лондона, которые выполнили первый расчет строения молекулярного иона Н2+ и молекулы водорода Н2 на основе квантовой механики [8]. В нем были получены правильные по порядку величины значения энергии связи и межатомного расстояния. Этот выдающийся успех положил начало квантовой химии и открыл путь к исследованию природы связи в более сложных многоатомных молекулах, хотя трудности точного решения систем уравнений, возникающие при проведении таких расчетов, в это время казались непреодолимыми.

Таким образом в середине 30-ых годов прошлого века в органической химии наряду с феноменологической структурной теорией появилась новая электронная теория строения молекул, основанная на квантовой механике.

Важно понимать, что между классической теорией и электронной теориями строения молекул существует принципиальное различие. В квантовой теории при описании структуры молекул не используются представления об атомах и локализованных связях между ними. Молекула рассматривается в ней как совокупность атомных ядер, окруженных обобщенным электронным облаком. Распределение электронной плотности в молекуле и определяет ее геометрию и свойства.

Несмотря на это, отчетливое различие в основах, симбиоз двух теорий оказался исключительно плодотворным. Сообщество химиков-органиков с энтузиазмом осваивало новые электронные представления, которые и составили теоретический фундамент обновленной структурной теории. Основные понятия структурной теории, которые являются открытыми понятиями (о смысле этого термина и об особенностях понятийного аппарата химии будет сказано несколько позже), наполнились новым содержанием. Ковалентная химическая связь стала пониматься как пара электронов, находящаяся в общем пользовании двух атомов.

32

Двойная и тройная связи трактовались как одновременное совместное использование двумя атомами двух и трех электронных пар соответственно. Многочисленные данные физико-химических экспериментов ясно показывали, что даже в простых двухатомных молекулах электронная плотность распределяется между двумя взаимодействующими атомами неравномерно. Если эти атомы неодинаковы, как полагал уже Льюис, она всегда смещена в сторону одного из атомов, что приводит к появлению дипольного момента молекулы. В качестве характеристики, описывающей способности атомов притягивать или отдавать электроны при образовании химических связей, Л.Полинг ввел представления об их электроотрицательностях. В предельном случае, когда разность электроотрицательностей атомов очень велика, электронная пара полностью переходит во владение одного из них, и образуется пара противоположно заряженных ионов. Таким образом ионная и ковалентная связи представляют собою два предельных случая, а большинство гетероатомных химических связей оказывается поляризованными.

Классическая структурная теория испытывала значительные трудности при описании молекул с делокализованными связями. В частности, строение и свойства ароматических соединений бензольного ряда не могли быть адекватно представлены структурными формулами с локализованными двухцентровыми связями. Как известно, первую циклическую формулу бензола предложил Ф.А.Кекуле. Многие ученые ломали себе голову над этой структурой в 60-ых годах позапрошлого века. Согласно легенде, Ф.А.Кекуле приснился бензольный цикл в виде шести мартышек, держащих друг друга за задние лапы (рис.8).

33

Рис.8. Бензольный цикл приснился Ф.А Кекуле в виде шести мартышек, держащих друг друга за задние лапы.

После этого формула Кекуле для бензола в ее традиционном виде с чередующимися двойными и простыми связями утвердилась в органической химии на многие годы. Однако довольно быстро стало ясно, что эта структура противоречит многим экспериментальным фактам. Чередование простых и двойных связей в формуле Кекуле заставляло предполагать, что в этой молекуле должны чередоваться межатомные расстояния, характерные для простых связей С-С (1,54 А) и двойных связей С=С (1,32 А). Оказалось, что в действительности бензол представляет собою правильный шестиугольник, в котором все расстояния между атомами углерода составляют 1,40А. Бензол не обнаруживает склонности к реакциям присоединения по двойным связям, свойственным олефинам. Теплота гидрирования бензола оказалась на 39 ккал/моль меньше, чем предсказывается по аддитивной схеме для циклического триена. Число изомеров для дизамещенных бензолов и состав продуктов их озонолиза также противоречат формуле с чередующимися связями. Так потерпел крах один из главных постулатов ортодоксальной структурной теории - представление о локализованных двухцентровых связях в органических молекулах. Быстро накапливались и другие факты, противоречащие этому постулату. В частности, особенности строения и реакционной способности 1,3-диенов и других подобных систем не описывались структурными формулами с локализованными связями.

Один из вариантов описания таких молекул предложил Л.Полинг. Его монография «Природа химической связи», первое издание которой появилось в 1939 г., а русский перевод - в 1947 г. [9], выдержала несколько переизданий и оказала глубокое влияние на развитие теоретической химии во всем мире. В ней автор развил «концепцию резонанса». Суть ее он наглядно демонстрирует на примере молекулы закиси азота N2O. Обратимся прямо к тексту книги (стр.129):

34

«Эта молекула линейная с атомом кислорода на одном конце. Она содержит 16 валентных электронов, которые можно расположить одним из следующих двух способов:

Каждая из этих структур содержит 4 ковалентные связи (считая двойную - за две, а тройную - за три). Заряды противоположного знака находятся на соседних атомах. Можно нарисовать еще и другие структуры, но все они будут гораздо менее стабильны, чем А и В. Но отдать предпочтение какой-либо одной из структур А и В нельзя. По характеру своему они настолько близки, что между ними не может быть заметной разницы в энергиях. Однако закись азота - это не смесь таутомерных молекул, одни из которых имеют структуру А, а другие - В. Напротив, все молекулы имеют одинаковую геометрию и электронную структуру, но эта последняя такова, что не может быть представлена какой-либо одной валентной схемой с локализованными связями. Однако ее можно достаточно хорошо представить усреднением двух этих схем, взятых с определенными статистическими весами. Можно сказать, что основное состояние молекулы будет соответствовать «резонансу» между структурами А и В, которые мы будем именовать «резонансными структурами».

Термин «резонанс» Л. Полинг заимствовал у В. Гейзенберга, который впервые использовал его при исследовании квантовых состояний атома гелия. Этот термин относится к волновым функциям квантовых систем. Фундаментальные принципы квантовой механики гласят, что истинной структурой основного состояния системы является та, которой соответствует минимум полной энергии. Эту энергию можно рассчитать, используя точную волновую функцию ¥. Если ф1 и ф2 - две собственные волновые функции системы, то любая линейная комбинация этих функций ^1= а ф1 + Ьф2 также является ее волновой функцией. Варьируя коэффициенты a/b, мы можем найти такое значение их соотношения, при

35

котором энергия системы минимальна. Соответствующая волновая функция ^ при этом будет наилучшим приближением к точной волновой функции системы. Пусть ф1 и ф2 соответствуют двум структурам А и В соответственно. Если a/b велико, то основное состояние системы достаточно хорошо представляет структура А, а если a/b мало - то структура В. Если же a/b по порядку величины близко к 1, то лишь суперпозиция структур А и В правильно описывает структуру основного состояния. В таком случае в квантовой механике было принято говорить, что система «резонирует» между структурами А и В или между функциями ф1 и ф2.

Из короткого обсуждения, приведенного выше, совершенно ясно, что сама «теория или концепция резонанса» в применении к молекулам имела ясный физический смысл. Этот подход, являющийся некоторой математической абстракцией, открыл путь для расчетов энергий, геометрий и свойств молекул с помощью метода, названного «методом валентных схем». Из этого обсуждения также ясно, что теория резонанса не затрагивает основное положение классической структурной теории о том, что строение молекулы можно представить единственной структурной формулой, отражающей порядок связывания атомов в молекуле, поскольку резонансные структуры в ней используются только для описания распределения электронной плотности. Символика «резонансных структур» часто используется и в современной литературе. Например, строение молекулы простейшего а,в-непредельного альдегида (акролеина) можно представить двумя следующими резонансными структурами. Способность акролеина присоединять электрофильные и нуклеофильные реагенты в 1,4-положения принято объяснять тем, что «резонансная структура В для этого соединения представлена большим весом».

36

H\

zC=CC "

**H'** ^C=O

H

A

HH

**^c—cC ^**

**H^** %“C Oe

H

B

Хотя подавляющим большинством химиков в мире термины «резонанс» и «резонансные структуры» были поняты и приняты с энтузиазмом, в нашей стране они послужили поводом для организации отвратительного политического фарса, о котором мы расскажем несколько ниже.

Формализм и графическая символика теории резонанса не являются единственными средствами для отображения неравномерности распределения электронной плотности между гетероатомами, сопряжения кратных связей и полной делокализации электронов в ароматических соединениях. Полная делокализация электронов в ароматических углеводородах получила наглядное графическое выражение в новом принятом для них символе - пунктирном круге внутри цикла:

Рис.9. Изогнутые стрелки и парциальные заряды (5+, 5- ) стали принятой символикой для обозначения неравномерного распределения электронной плотности между связанными атомами и сопряжения связей, пунктирный круг внутри цикла символизирует полную делокализацию электронов в бензольном кольце.

37

А для обозначения неравномерного распределения электронной плотности между связанными атомами и сопряжения связей Робинсоном и Ингольдом была предложена очень удобная и ясная символика в виде изогнутых стрелок и парциальных зарядов. Например, сопряжение двух двойных связей, приводящее к реагированию по концевым положениям и поляризацию связи С=О в карбонильных соединениях стали изображать с помощью изогнутых стрелок и парциальных зарядов (5+, 5- ) (концепция мезомерии) (рис.9).

Следует отметить, что взаимодействие химиков-органиков с теоретиками было полезным и взаимообогащающим для обеих сторон. Основные концепции классической структурной теории стали предметом глубокого теоретического анализа. Проблемы делокализации и локализации электронной плотности и выделения «бассейнов» отдельных атомов всесторонне обсуждались. Плодотворные концепции в этой области были предложены, в частности, Бейдером [10].

Новые данные физико-химических методов, полученные в это период, привели к полному изменению смысла термина «химическое строение» в органической химии. Его содержание в предшествующий период ограничивалось бутлеровской структурной формулой и стереохимическими проекциями молекулы. Теперь описание структуры на геометрическом уровне приобретает количественный смысл. В него включается знание межатомных расстояний, валентных и двугранных углов, которые определяются с помощью дифракционных или спектральных экспериментов. В этот период становится также очевидным, что статические представления о структуре молекул не достаточны для количественного описания их свойств и реакционной способности. Статические модели, в частности, оказываются непригодными для описания явлений таутомерии и свойств многих классов т. н. стереохимически нежестких молекул. В связи с этим разрабатываются динамические модели строения молекул, включающие описание “силового поля” - частот и амплитуд всех колебаний и

38

вращений, непрерывно протекающих в молекулах. Развивается динамическая стереохимия. Получает развитие фотохимия органических молекул, изучающая их электронновозбужденные состояния. Построение динамических моделей структуры по существу означает введение временной координаты в химию. Времена жизни различных состояний молекул становятся их неотъемлемыми важными характеристиками.

В период физической органической химии происходит дальнейшая глубокая специализация и разделение органической химии на самостоятельные области, вплоть до их выделения. Отпочковывается химия высокомолекулярных соединений. На границе с биологией бурно развиваются и затем выделяются биохимия и молекулярная биология. На границе с неорганической химией возникает и выделяется химия элементоорганических соединений.

Небывалые масштабы финансирования фундаментальных и прикладных исследований в области органической химии и химии, в целом, дают исключительно мощный толчок развитию крупнотоннажных химических производств органических веществ и материалов. Происходит полная химизация сельского хозяйства, пищевой промышленности, производства синтетических моющих средств, пластиков и полимерных материалов, энергетического комплекса. Промышленность тяжелого и тонкого органического синтеза становится стержневой отраслью экономики развитых стран [11].

39