

Ю.А. Устынчук

С.З. Вацадзе

Лекции по органической химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

Уважаемый читатель!

Перед Вами первая из серии «Лекций по органической химии», адресованная тем, кто начинает изучать эту науку - студентам химических факультетов университетов и других высших учебных заведений химического профиля. Она основана на материалах двухсеместровых лекционных курсов, которые авторы ряд последних лет читают на Химическом факультете МГУ. По нашему замыслу, подобно английской серии «*Primers in Organic Chemistry*», издаваемой в Оксфорде, эта серия должна стать дополнением к университетскому учебнику по органической химии. Существует большое количество учебников и учебных пособий, написанных в разные годы [1-13]. Многие из этих книг превосходны по форме и содержанию и до сих пор успешно используются в учебном процессе. Но в наше время стремительного развития науки “старение” научной и учебной литературы происходит очень быстро. Время удвоения объема химических знаний, надежный критерий темпов развития, составлявшее в середине 50-ых годов XX века около 45 лет, сократилось в наши дни до 11-13 лет. Приблизительно столько же, по нашему мнению, составляет и “срок активной жизни” хорошего учебника. Но для подготовки и написания учебника требуется несколько лет упорной и кропотливой работы. Существует большая доля риска, что книга устареет, не успев выйти из печати. Еще более важно то, что на рубеже второго тысячелетия химическая наука в целом и органическая химия в частности вступила в новый период своего развития, который можно назвать периодом **супрамолекулярной химии**. В связи с этим происходит изменение целей химических исследований, непрерывное смещение приоритетов. Изменяются требования к подготовке современного химика, что неизбежно требует быстрых изменений в системе образования, в том числе в структуре и содержании учебников.

Издание серии лекций позволяет обойти множество трудностей, связанных с подготовкой учебника. Оно дает возможность привлечь к работе сразу многих

ведущих специалистов и тем самым существенно сократить время подготовки всей серии. При этом читатель получает наиболее свежую и интересную информацию очень оперативно. Он может выбрать для себя только те выпуски, которые ему особенно интересны, не тратя деньги на покупку толстого учебника. Если в какой-либо области произошли принципиальные изменения, сделаны выдающиеся открытия, достаточно быстро можно дополнить и переиздать одну из брошюр.

Выбирая темы лекций, мы опирались на основные модули программы университетского курса органической химии. Важное место здесь занимают современные методы изучения строения и реакционной способности молекул, которые вводятся нами в самом начале. Основное внимание уделено спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), колебательной спектроскопии (ИК) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), оптической спектроскопии в видимой и УФ областях спектра и масс-спектрометрии. В дополнение к этому мы ввели начальные сведения о рентгеноструктурном анализе (РСА), электронном парамагнитном резонансе (ЭПР) и фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС). Изложение материала в этой части подчинено чисто прагматической цели - дать студенту представления об основах методов, областях их применений, связи спектральных параметров со строением органических соединений.

Органический синтез часто называют сердцем органической химии, которое наполняет жизнью ее могучий организм. Создание новых органических веществ действительно есть и всегда будет главной задачей этой дисциплины. За последние 30 лет облик органического синтеза кардинально изменился. Обновилась его стратегия (планирование синтеза), и тактика (синтетические методы). Этим вопросам посвящено несколько лекций. Особенности промышленного органического синтеза также рассмотрены в отдельной лекции. В лекциях несколько более подробно рассмотрены строение и функции важнейших биомолекул (углеводы, аминокислоты и белки, нуклеиновые кислоты, липиды).

Исследования на границе органической химии с молекулярной биологией и биохимией в настоящее время стали одним из самых перспективных направлений науки.

Химия, как и любая другая область творческой деятельности, создается живыми людьми с их неповторимыми характерами. Не зная истории важнейших открытий, часто трудно понять логику конкретного исследования и овладеть тем, что называют “методом химического мышления”. Поэтому мы включили в лекции короткие биографические справки о выдающихся ученых.

Мы будем признательны за отзывы и критические замечания, которые просим направлять по нашим электронным адресам ustynyuk@nmr.chem.msu.su и szv@org.chem.msu.ru.

Литература.

1. А.Е. Чичибабин, *Основные начала органической химии*, 7 издание, т.1,2, Москва, Госхимиздат, 1963.
2. А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов, *Начала органической химии*, т. 1,2, Москва, Химия, 1974.
3. Р. Моррисон, Р. Бойд, *Органическая химия*, Москва, Мир, 1974.
4. Дж. Робертс, М. Кассерио. *Основы органической химии*, т. 1,2, Москва, Мир", 1978.
5. А.Терней, *Современная органическая химия*, т. 1,2, Москва, Мир, 1981.
6. Дж. Марч, *Органическая химия*, т.1-4, Москва, Мир, 1988.
7. Х. Беккер, Г. Домашке, Э. Фангхенель, *Органикум*, т. 1,2, М., Мир, 1992.
8. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин, *Органическая химия*, т.1-4, Москва, Бином, 2004.
9. В.Ф.Травень, *Органическая химия*, Москва, Академкнига, 2004.
10. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford Univ.Press, 2001.
11. L.G. Wade, *Organic Chemistry*, Prentice Hall, 2006.
12. . McMurry, *Organic Chemistry* (5th ed.), Brooks/Cole Publ.Company, 2006.
13. G. Solomons , C. Fryhle, *Organic Chemistry* (7th ed.), John Wiley & Sons,2006.

Лекция 1. Предмет органической химии, основные этапы ее развития. Особенности понятийного аппарата органической химии.

1. Предмет органической химии.

Объектами изучения химической науки являются химические соединения и их взаимопревращения. На конец 2006 года описано приблизительно 18 миллионов индивидуальных химических веществ, из которых около 80% составляют соединения углерода с такими элементами, как Н, О, N, S, Р, галогены. Уникальная способность атомов углерода образовывать прочные простые и кратные связи не только с перечисленными выше *элементами-органогенами*, но также друг с другом, создавая при этом длинные линейные и разветвленные цепи, циклы разного размера и сложные каркасные структуры, обеспечивает возможность для существования бесчисленного множества углеродсодержащих соединений. Такие соединения составляют основу организмов растений и животных и по своим свойствам существенно отличаются от свойств соединений других элементов. Поэтому они получили название «органические соединения». В одном из первых учебников по органической химии, написанном в 1853 году [Шарль Жерар](#) дал следующее определение этой дисциплины: «Органическая химия занимается изучением законов, по которым превращаются вещества, составляющие организмы растений и животных. Ее целью является познание способов получения органических веществ вне живой природы».

Ежегодно число органических соединений увеличивается на 300-400 тысяч. Подавляющее большинство этих новых веществ никогда не существовали в природе. Они синтезированы в химических лабораториях. Органическая химия стремительно расширяет свой предмет и свой особый рукотворный материальный мир, что принципиально отличает ее от большинства других естественных наук.

В составе любой органической молекулы можно выделить углеродный скелет – последовательность простых и кратных углерод-углеродных связей,- с которым связаны атомы водорода и гетероатомы. Иными словами, органическую молекулу можно представить как углеводород, в котором часть атомов водорода, а иногда и все они, замещены другими атомами и группами. Поэтому выдающийся немецкий химик [Карл Шорлеммер](#) (1834-1892) определил органическую химию как «науку об углеводородах и их производных». Это определение чаще всего используется и сегодня.

Значительное число соединений углерода традиционно относят к миру неорганических веществ (оксид и диоксид, угольная кислота и ее соли, цианиды и т.п.). Но число неорганических соединений углерода ничтожно мало по сравнению с числом органических веществ. По определению другого выдающегося немецкого химика Леопольда Гмелина (1788-1853) “*Органическая химия - это химия соединений углерода*”. Некоторая условность этого определения очевидна.

Исключительно быстрый прогресс в развитии органической химии в последнее столетие был обусловлен несколькими причинами. Главная из них - практические потребности развития цивилизации. Сейчас, в начале третьего тысячелетия органическая химия стала основным источником получения новых материалов, лекарств, средств защиты растений, красителей, топлив и других веществ, жизненно необходимых для общества.

Мы живем в органическом мире и сами являемся его неотъемлемой частью. Каждая клетка живого организма представляет собой сложнейший микроскопический реактор, в котором каждую секунду протекают под действием биологических катализаторов-ферментов и в соответствии с законами органической химии тысячи параллельных и последовательных химических реакций при обычных температуре и давлении со 100% селективностью и количественными выходами. Химики-органики в содружестве с биохимиками и молекулярными биологами уже сумели выяснить механизмы многих из таких

превращений и промоделировать их *in vitro*. Полученные при этом результаты открывают исключительно заманчивые перспективы создавать, подражая живой природе, искусственные катализаторы, не уступающие по активности и селективности ферментам, а в перспективе и превосходящие их. С гордостью можно заметить, что эти перспективы уже воплощаются в жизнь.

2. Углерод и органические вещества в природе.

Углерод - элемент с атомным номером 6 и массой 12,011 Д имеет два стабильных изотопа: ^{12}C (природное содержание 98,892%) и ^{13}C (1,108%). Углерод-13 имеет магнитный момент и спин $I=1/2$, поэтому это ядро можно использовать для изучения строения органических соединений методом ЯМР. Радиоактивный изотоп ^{14}C (β -излучатель) имеет период полураспада 5570 лет.

Содержание углерода в земной коре составляет 0,023%. Около 10^{13} тонн его находится в ней в виде карбонатов. Атмосфера содержит около 0,03% (по объему) углекислого газа. Количество углекислого газа, растворенного в водах мирового океана, примерно в 60 раз превышает его общее содержание в атмосфере.

Около $1,5 \cdot 10^{13}$ тонн углерода содержится в земной коре в виде каменного угля, нефти и газа. Особенно значительны, согласно последним данным [1], запасы *газовых гидратов*, которые представляют собой *клатратные соединения метана с водой*. Запасы углерода в органическом веществе оцениваются приблизительно в $4 \cdot 10^{12}$ тонн (диаграмма на рис.1). Из них около $8 \cdot 10^{11}$ тонн приходится на наземную и морскую растительность. В постоянный кругооборот включено около $5 \cdot 10^{10}$ тонн углерода, потребляемого и выделяемого флорой и фауной нашей планеты ежегодно в виде различных соединений. Растительность создает ежегодно около $2 \cdot 10^{11}$ тонн биомассы. При разумном использовании этих огромных возобновляемых богатств человечество вполне может обеспечить себя всем необходимым на многие века.

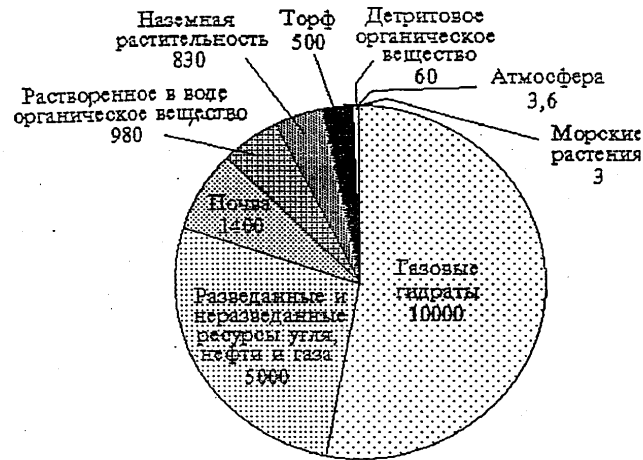
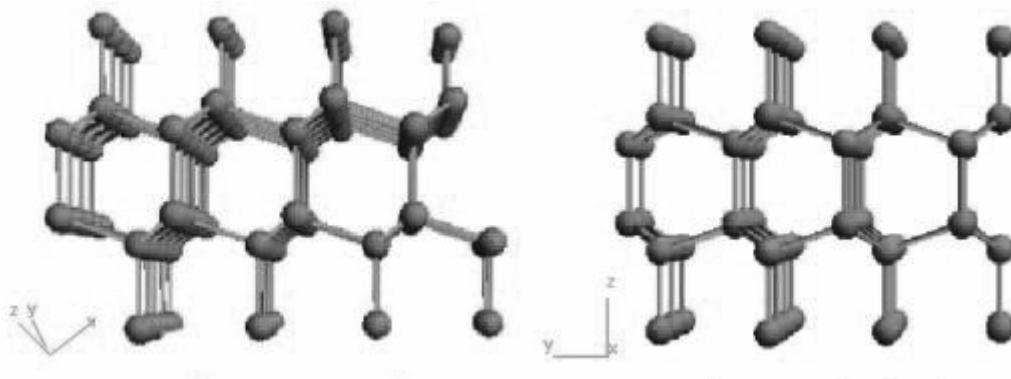


Рис.1. Диаграмма распределения углерода в природе (в 10^9 т).

В природе распространены две аллотропные модификации углерода - алмаз и графит. Алмаз характеризуется исключительно высокой твердостью, высокой плотностью ($3,51 \text{ г/см}^3$), высокой отражательной и преломляющей способностью. Это хороший диэлектрик. В кристаллической структуре алмаза каждый атом связан с четырьмя соседями, расположенными относительно него в вершинах правильного тетраэдра на расстояниях $1,54\text{\AA}$. В природе найдены две полиморфные модификации алмаза - кубическая (алмаз) и гексагональная (лонсдейлит) (рис.2).



Алмаз

Лонсдейлит

Рис.2 Алмаз и лонсдейлит

Графит представляет собой наиболее термодинамически устойчивую модификацию углерода. Этот мягкий темный проводящий электрический ток материал имеет слоистую структуру. Существуют две политопные модификации графита - гексагональная и ромбоэдрическая (рис.3). Внутри каждого слоя атомы углерода уложены в правильные шестиугольники с межатомными расстояниями $1,415\text{\AA}$. Слои, находящиеся на расстояниях $3,35\text{\AA}$, связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Очень многие вещества способны проникать между этими слоями, образуя исключительно интересные соединения внедрения. Плотность графита ($2,265\text{ г/см}^3$) значительно ниже, чем у алмаза.

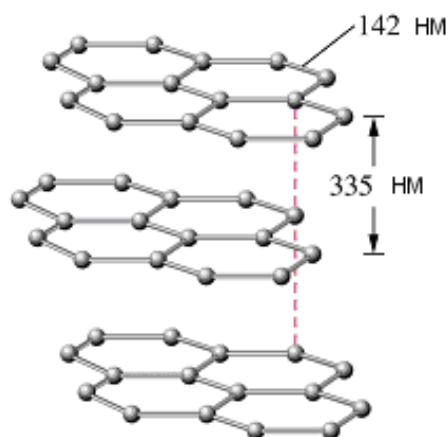


Рис.3. Графит.

В конце 70-ых годов нашего столетия в лаборатории ИНЭОС РАН была получена третья аллотропная модификация углерода - карбин или поликумулен [2,3]. Кристаллическая форма карбина состоит из параллельно ориентированных цепочек углеродных атомов с sp -гибридизацией валентных электронов в виде прямолинейных макромолекул полиинового ($-C\equiv C-C\equiv C-\dots$) или кумуленового ($=C=C=C=...$) типов. Межатомное расстояние $C-C$ в них составляет около $1,3\text{\AA}$. Сведения о наличии этой модификации в природе противоречивы.

В середине 80-ых годов была открыта еще одна, а по существу несколько аллотропных модификаций углерода - сферические молекулярные кластеры C_n , где

число углеродов n изменяется от 50 до 90, получившие общее название **фуллерены**. Это открытие было отмечено Нобелевской премией, присужденной в 1996 году Г. Крото, Р. Столли и Р. Керлу. Первыми представителями этого класса веществ являются C_{60} и C_{70} (рис.5). C_{60} представляет собой усеченный икосаэдр из чередующихся 12 пятиугольников и 20 шестиугольников, по форме напоминающий футбольный мяч. Шестиугольники построены из чередующихся двойных связей ($1,386\text{\AA}$) и простых связей ($1,434\text{\AA}$), которые составляют пятичленные циклы. C_{70} имеет форму мяча для игры в регби. В настоящее время уже получены и другие фуллерены (C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84}), открыты также так называемые углеродные нанотрубки, представляющие собой цилиндры диаметром $30\text{-}100\text{\AA}$, состоящие из одного или нескольких слоев углерода, некоторые из которых запечатаны с концов крышками (куполами), построенными по принципу фуллеренов. Эта область химии углерода развивается исключительно быстро и привела к получению многих чрезвычайно интересных результатов, имеющих прямое отношение и к органической химии.

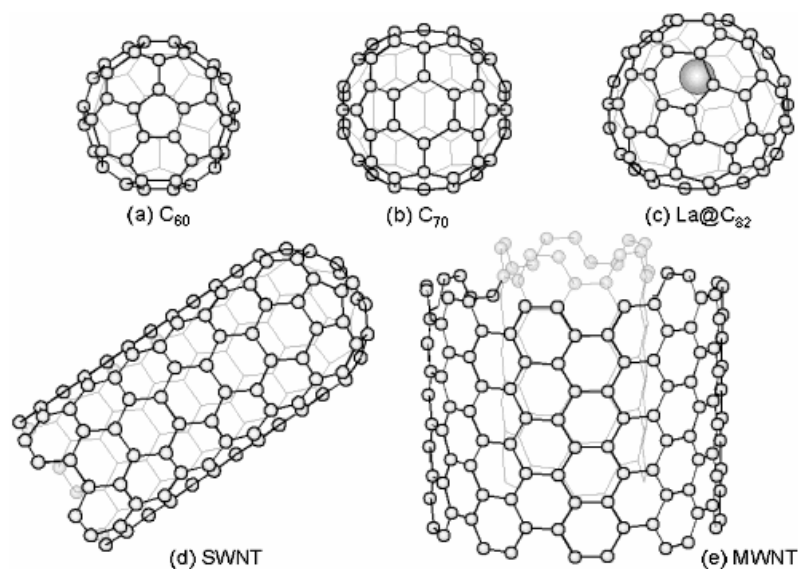


Рис.5. Фуллерены C_{60} (a), C_{70} (b), «эндофуллерен» $La@C_{82}$ с атомом лантана внутри клетки (c) и углеродные нанотрубки (d) и (e).

Во всех органических соединениях можно выделить структурные фрагменты, встречающиеся в аллотропных модификациях углерода – тетраэдрические, плоские тригональные и линейные, в которых свободные

валентности атомов углерода насыщаются за счет образования связей с атомами других элементов.

3. Основные исторические периоды развития органической химии.

Многие органические вещества были известны человеку и широко им использовались уже в глубокой древности [4]. В XVII и XVIII веках из объектов растительного и животного происхождения были выделены десятки индивидуальных химических соединений. Их свойства сильно отличались от свойств минеральных (неорганических) веществ. Для них, например, не соблюдался закон кратных отношений элементов, и поэтому вплоть до первой четверти XIX века химики считали, что живые организмы создают их с помощью “*spiritus vitae*”, особой “жизненной” силы (*виталистическая теория*). Долгое время также полагали, что принципиально отличны друг от друга химия растений и химия животных. Однако к концу XVIII века стало ясно, что большинство органических веществ встречаются как в животных, так и в растениях. Один из самых великих химиков всех времен [Йенс Якоб Берцелиус](#) окончательно утвердил мнение о том, что принципиальной разницы между химией животных и растений не существует. Две ветви науки объединились в общую науку “*органическая химия*”.

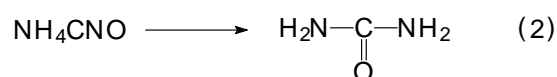
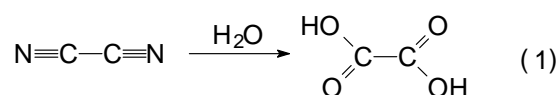
Выделение отдельных периодов в истории науки всегда весьма условно. Как правило, начало каждого нового периода связывают с моментами принципиальных изменений в понятийном аппарате науки, с изменением или сменой *парадигмы*. Это всегда сопровождается перестройкой структуры науки, изменением приоритетов научных исследований, возникновением новых областей применения получаемых научных знаний. В наши задачи не входит подробное изложение истории органической химии, которая представляет собой самостоятельную науку. Мы лишь коротко охарактеризуем основные периоды этого развития, начиная

отсчет времени с момента выделения органической химии в самостоятельную научную дисциплину (конец XVIII века). Мы проследим, как менялись от периода к периоду ее методический арсенал, главные направления и объекты исследований, состояние научной теории, характер междисциплинарных связей и области применения химических знаний. Мы будем именовать периоды в соответствии с доминирующими направлениями исследований в каждом из них.

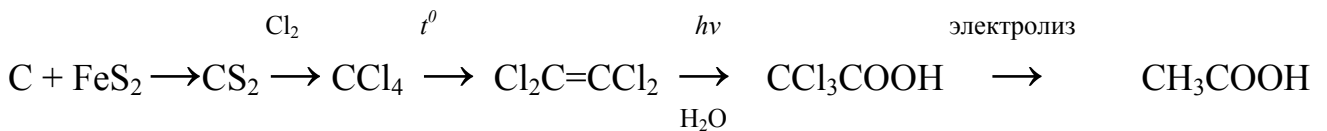
3.1. Аналитический период

(конец XVIII века - 60-ые годы XIX века).

Благодаря быстрому совершенствованию методов выделения и очистки индивидуальных соединений (экстракция, кристаллизация, перегонка, возгонка) из природных источников в этот период были выделены десятки новых индивидуальных органических веществ - мочевины, маннит, аспарагин, никотин, глюкоза, хинин, хлорофилл, фенол, бензол, пиррол, хинолин, анилин, тирозин, карбоновые кислоты и многие другие. По мере того, как изучались их свойства, химики постепенно находили пути осуществления различных превращений этих соединений в новые вещества. Это наводило на мысль, что виталистическая теория неверна. Решающий удар нанесли по ней две работы [Фридриха Велера](#). Из неорганических веществ он получил два хорошо известных органических вещества - щавелевую кислоту гидролизом дициана (1824 г., уравнение 1) и мочевины перегруппировкой изоцианата аммония (1829 г., уравнение 2).



Вслед за этим усилиями многих химиков в лабораториях в короткое время были синтезированы из неорганических предшественников и другие органические соединения разных классов - предельные углеводороды и их галогенопроизводные спирты, амины, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры, хлорангидриды, нитрилы и другие вещества. Ряд молекул был при этом синтезирован из элементов. Некоторые из таких синтезов, осуществленных в то давнее время, и сегодня кажутся совсем не тривиальными. Вот, например, пятистадийный синтез уксусной кислоты из элементов, выполненный Адольфом Кольбе в 1845 году, который можно описать следующей схемой:



Наиболее важным направлением в развитии органической химии в этот период было определение качественного и количественного состава органических соединений. В его основу был положен созданный [Антуаном Лораном Лавуазье](#) в конце XVIII века метод количественного элементного анализа органических веществ путем сжигания в токе кислорода с последующим весовым определением углекислого газа и воды.

Этот метод был существенно усовершенствован [Жозефом Гей-Люссаком](#) и [Луи Жаком Тенаром](#), а затем Берцелиусом, в сочетании с предложенным [Амадео Авогадро](#) методом определения молекулярных весов летучих веществ.

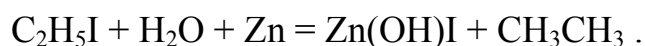
Данные об элементном составе и взаимных превращениях органических соединений послужили основой для создания первых теорий строения, которые в значительной мере были интуитивными и умозрительными.

В неорганической химии в это время бесспорно господствовала дуалистическая электрохимическая концепция Берцелиуса, согласно которой все соединения считались состоящими из катионов и анионов. Первая теория строения органических соединений, предложенная [Юстусом Либихом](#) и развитая

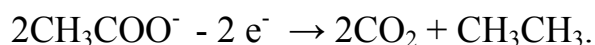
[Адольфом Кольбе](#), опиралась на эту концепцию. Органические молекулы в ней рассматривались как аналоги солей, в которых место катиона металла занимает сложная органическая частица - радикал. Подобно катиону металла радикал должен при различных превращениях без изменений переходить из исходных веществ в продукты. Либих и Велер полагали, что все производные этилового спирта являются соединениями, содержащими радикал этил. Они обнаружили, например, что бензоильная группа C_7H_5O переносится неизменной при взаимных превращениях бензойной кислоты, бензальдегида, бензоилхлорида, бензоилсульфида и т. д.

Бензоил был назван сложным радикалом в отличие от простых радикалов – метила, этила, пропила. Сложными радикалами считались также циан CN и какодил $(CH_3)_2As$. Химики полагали, что оба они получены в свободном состоянии – первый Гей-Люссаком, а второй – Р.Бунзеном в 1841 г. В действительности оба полученных вещества, как было показано в последующих работах, оказались димерами $NC-CN$ и $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$. К ошибкам в обоих случаях привело несовершенство методов определения молекулярных масс. Десятки химиков пытались получить органические радикалы в свободном состоянии теми же методами (восстановление, электролиз), которые были разработаны к тому времени для получения свободных металлов. В 1849 году появилось сообщение молодого английского химика [Эдуарда Франкланда](#) о получении свободного радикала метила в виде горючего «метилгаза» и свободного радикала этила.

«Свободный этил» (в действительности это был этан) был получен им при восстановлении йодистого этила цинком в воде:



Таковую же ошибку допустил Г.Кольбе. Он получил этан при электролизе ацетата натрия и приписал ему формулу метила. (Электролиз солей карбоновых кислот называют *реакцией Кольбе*):



Ошибку Кольбе обнаружил впоследствии К.Шорлеммер.

Хотя эти и многие другие безуспешные попытки синтезировать свободные радикалы доказали невозможность их существования в качестве стабильных веществ, усилия химиков даром не пропали. В ходе этой работы были получены исключительно важные и неожиданные результаты, оказавшие большое влияние на последующее развитие науки. Например, проводя ту же реакцию этилйодида и цинка в безводной среде, Э.Франкланд получил первые цинкорганические соединения, что положило начало химии элементоорганических соединений.

Жан Батист Дюма полагал, что радикалом в свободном состоянии является этилен C_2H_4 (этерин по терминологии того времени), поскольку он входит в состав спирта, простых эфиров и других веществ. В 1834 г, стремясь экспериментально обосновать теорию этерина, Дюма изучал действие хлора на этиловый спирт. Он обнаружил, что при этом выделяется HCl и часть хлора переходит в органические продукты реакции. Так была открыта *реакция металенсии*. В действительности, еще Гей-Люссак в 1828 г упоминал в своих лекциях: «При действии газообразного хлора на масла выделяется небольшое количество водорода. Соединяясь с ним, хлор дает хлористоводородную кислоту, которую можно собрать, и в то же время часть хлора соединяется с маслом, занимая место выделившегося водорода, так что мы получаем другое горючее вещество». Таким образом Дюма опирался не только на свои данные, но обобщил и результаты других авторов: «Когда водородсодержащее тело подвергается дегидрогенизирующему действию хлора, брома, йода, кислорода и т.д., оно приобретает взамен каждого потерянного атома водорода один атом хлора или йода или один полуатом кислорода». Это открытие находилось в полном противоречии с основами концепции Берцелиуса и теории радикалов Либиха. В рамках этих представлений замещение водорода, который мог играть только роль катиона, на хлор, типичный анион (!) было принципиально невозможно. Берцелиус выступил с резкой критикой работы Дюма. Впрочем, Берцелиус считал также

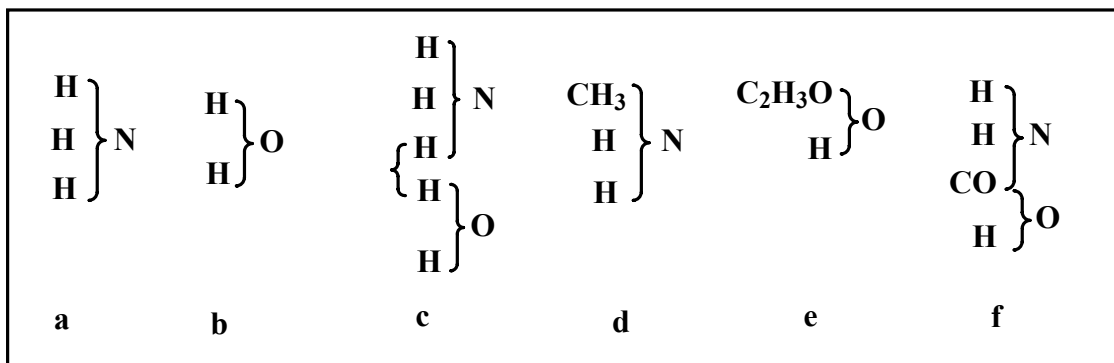
ошибочными и работы Велера и Либиха, в которых они предлагали считать радикалом бензоил. По мнению Берцелиуса, кислород не мог входить в состав органического радикала. Авторитет великого Берцелиуса был столь велик, а гнев его, обрушившийся на Дюма, столь силен, что двери многих лабораторий для тридцатитрехлетнего ученого закрылись на несколько лет. Тем не менее под напором все возрастающего числа фактов теория радикалов после смерти Берцелиуса в 1848 году была большинством химиков отвергнута.

Вместо нее Дюма выдвинул *теорию типов*. Уподобляя органическую молекулу зданию, он писал, что в ней «можно заменить кирпичи водорода на кирпичи хлора, брома или кислорода без того, чтобы “внешние отношения здания» (т. е. свойства) сильно изменились. «Необходимо при удалении водорода что-нибудь класть на его место. Иначе здание обрушится или перестроится. Его тип изменится».

По существу в формулировке Дюма теория типов представляла собой лишь интуитивную гипотезу. Более стройный вид она приобрела в работах Жерара. Шарль Фредерик Жерар отказался от поисков какой-либо неизменяемой части органических молекул и в основу своей классификации положил генетический принцип (по химическим функциям и по происхождению). Согласно Жерару органические соединения могли принадлежать к 4 основным типам, в качестве которых служили простые неорганические молекулы: H_2 , HCl , H_2O , NH_3 . Заменяя в них атомы водорода на углеводородные и более сложные радикалы, можно было получить углеводороды (тип H_2), спирты, простые и сложные эфиры, кислоты (тип воды), первичные, вторичные и третичные амины (тип аммиака), алкилхлориды (тип HCl).

Фридрих Август Кекуле развил и усовершенствовал взгляды Жерара, подразделив типы на главные (H_2 , H_2O , NH_3) и побочные (HCl , H_2S , PH_3). Он ввел тип метана CH_4 , а также смешанные и кратные типы, которые позволяли описывать строение полифункциональных соединений (схема 1)

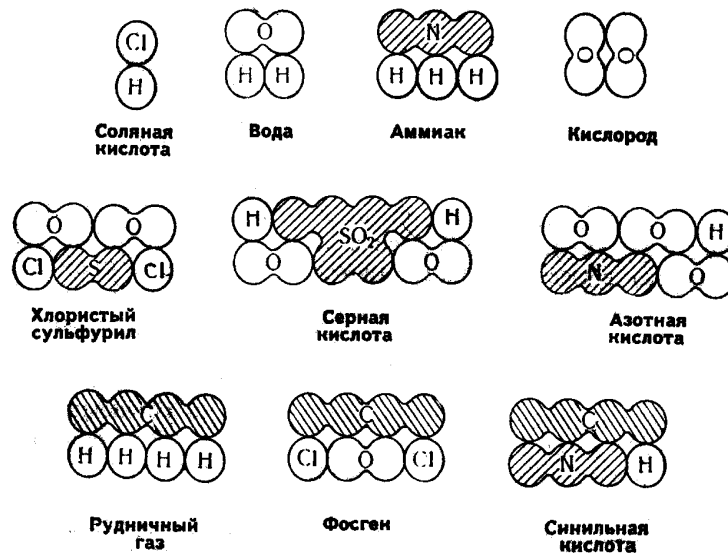
Схема 1. Простые и смешанные типы по Кекуле.



- a) простой тип аммиака
- b) простой тип воды
- c) смешанный тип аммиака - воды
- d) формула метиламина
- e) формула уксусной кислоты
- f) формула карбаминовой кислоты $\text{N}_2\text{H}-\text{COOH}$

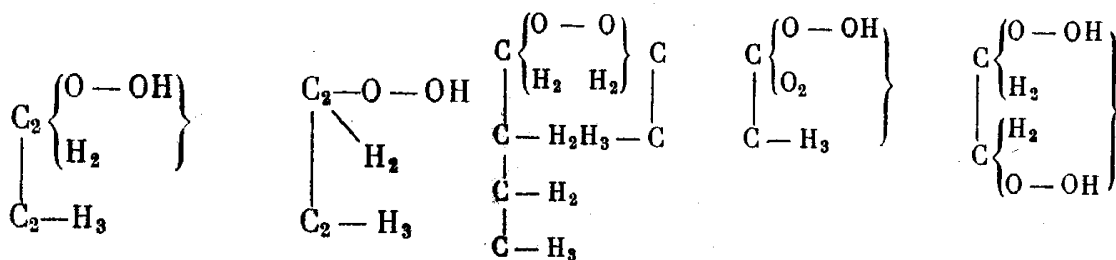
Исключительно важное значение для теории имело развитое Кекуле учение об «основности», т.е. валентности элементов, начала которого были уже сформулированы в 1852 г. Э. Франкландом, и установление четырехвалентности углерода. Кекуле иллюстрировал строение органических соединений графическими формулами (схема 2), придавая атомам различной «основности» разные размеры:

Схема 2. Графические формулы Кекуле.



Независимо от Кекуле те же идеи высказал и развивал шотландский химик [Арчибальд Купер](#). Он одновременно с Кекуле пришел к выводу о четырехвалентности углерода. Он предложил изображать наличие химической связи между атомами простой чертой, а двойные и тройные связи изображал соответственно двумя и тремя черточками.

Схема 3. Химические формулы А.Купера.



этиловый спирт

этилбутиловый
эфир

уксусная
кислота

этиленгликоль

Поэтому его химические формулы приобрели вид (схема 3), приближающийся к современному. Глядя на эти формулы, мы должны иметь в виду, что Купер пользовался неправильным значением атомного веса кислорода. Поэтому во всех формулах вместо одного атома кислорода он должен был предполагать наличие в

молекуле группировки О-О. Наука много потеряла от того, что этот исключительно талантливый ученый рано ушел из науки. Он обладал несомненно большей глубиной и широтой взгляда, чем многие его современники. Вот что писал он о качестве научной теории: «Всякая хорошая теория должна отвечать двум условиям: (1) надо, чтобы она согласовывалась с опытом; (2) не менее необходимо, чтобы она была истинна с философской точки зрения. Подвергая теорию философскому испытанию, надо проверить: (1) ее широту; (2) объяснение, которое она дает фактам; (3) способ, которым она дает это объяснение».

Переход от теории радикалов к новой теории типов сыграл в истории теоретической органической химии положительную роль. Однако введение сложных и кратных типов привело к тому, что формулы потеряли свою простоту и ясность, но не могли вместе с тем описать многие факты. Например, их невозможно было использовать для описания реакций присоединения и отщепления, а также структуры изомеров. Наиболее важным недостатком этой теории было то, что *для описания различных реакций одного и того же соединения необходимо было использовать несколько различных формул.*

В этот период большинство химиков занимались самыми разными химическими и физическими проблемами. По существу, все научное сообщество естествоиспытателей было еще единым. Поэтому трудно говорить о междисциплинарных связях органической химии в аналитический период ее развития.

Области применения химических знаний составляли традиционные ремесла - красильное дело, выделка кож, виноделие, сыроделие, изготовление лекарств и т. п.

3.2. Период становления и развития классической структурной теории

(1861 – 1914 г.г.)

Точная датировка этого периода не вызывает затруднений и споров, что встречается в истории науки весьма редко. Его начало совпадает с временем доклада [Александра Михайловича Бутлерова](#) на Съезде немецких естествоиспытателей в сентябре 1861 года в Карлсруэ. В докладе были подвергнуты критическому анализу все разновидности теории типов, было дано новое определение понятия «*химическое строение*», сформулированы основные положения новой теории химического строения, намечены пути экспериментального изучения строения органических веществ и обсуждены смысл и способ изображения формул, отображающих химическое строение.

Бутлеров определил химическое строение как “химическую связь, или способ взаимного соединения атомов в сложном теле”, т. е. в молекуле. Он писал: «Исходя из мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (средства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу». При определении химического строения возникающие проблемы «разрешимы путем химического опыта»: «Заклучения о химическом строении веществ, по всей вероятности, можно всего лучше будет основывать на изучении способов их синтетического образования — и преимущественно — на таких синтезах, которые совершаются при температуре мало возвышенной и — вообще — при условиях, где можно следить за ходом постепенного усложнения химической частицы».

Написанный Бутлеровым в 1864 г. учебник по органической химии в 1868 г. был переведен на немецкий язык, что в немалой степени способствовало распространению среди химиков его взглядов.

Теория А. М. Бутлерова включила в себя в творчески переработанном виде все наиболее важные достижения предшествующих теорий. Принципиально новым было следующее центральное положение: «**Всякое органическое соединение имеет единственную(!) химическую формулу, отражающую порядок связывания атомов в молекуле и определяющую его свойства (!!)**». С математической точки зрения структурная формула представляет собою граф, вершины которого занимают атомы, а связи являются ребрами. В рамках этой теории нашли объяснения некоторые уже известные к тому времени явления изомерии и гомологии. В статье «О различных способах объяснения некоторых случаев изомерии», опубликованной в 1863 году на немецком и в 1864 году на французском языках, Бутлеров сделал вывод: «Если при одинаковом составе вещества отличаются свойствами, то они должны также отличаться и своим химическим строением». Наиболее сильной стороной теории была предсказательная способность. В течение короткого времени сотни соединений, в частности, изомеров, предсказанных ею, были синтезированы в разных лабораториях. Взгляды Бутлерова быстро получили всеобщее признание.

Когда новая теория принимается быстро и безоговорочно, кажется совершенно естественной и простой, обычно начинаются споры о приоритете автора, ее выдвинувшего. Не стала исключением и теория Бутлерова. Спор возник уже в 60-ых годах девятнадцатого столетия. Ряд немецких химиков приписывали первенство А. Кекуле, который якобы сформулировал то же центральное положение за три года до Бутлерова. Детальное и беспристрастное рассмотрение всех документов и работ обоих великих ученых было проведено несколькими известными химиками. Сейчас достоверно установлено, что Кекуле принял основные положения новой структурной теории лишь три года спустя после того, как они были сформулированы Бутлеровым, и сразу стал их горячим пропагандистом, но не всегда упоминал в своих выступлениях имя автора высказываемых им взглядов. Подробный анализ этой ситуации можно найти в

книге Г.В.Быкова, целиком построенной на первоисточниках [5]. Точку в этой дискуссии о приоритете поставил дважды лауреат Нобелевских премий [Лайнус Полинг](#) в своем выступлении на симпозиуме, посвященном столетию со дня рождения А.Кекуле в 1958 г. Вот выдержка из его доклада:

«Концепция валентности была предложена Э.Франкландом в 1852 г. Пятью годами позже Кекуле и Кольбе распространили эту концепцию на углерод и высказали мнение, что углерод обычно имеет валентность, равную четырем. Затем в 1858 году Кекуле предположил, что углеродные атомы могут соединяться с другими углеродными атомами, образуя цепи. В том же году Купер независимо от Кекуле выдвинул идею о четырехвалентности углерода и его способности образовывать цепи. Химические формулы Купера были весьма схожими с современными. Он был первым химиком, использовавшим линии между символами для изображения валентных связей. Термин *«химическое строение»* впервые ввел в 1861 г. А.М.Бутлеров. Он установил, что весьма существенно изображать структуру одной формулой, которая должна показывать, каким образом каждый атом в молекуле связан с другими атомами. Он четко сформулировал положение, согласно которому все свойства вещества определяются строением его молекулы, и предположил, что можно установить правильную структурную формулу вещества, изучая пути, которыми оно может быть синтезировано».

Подобные и более сложные споры о приоритете в химической науке, да и во многих других науках, стали частым явлением. После того, как наука превратилась в поле деятельности тысяч ученых и сотен научных коллективов, нередко одинаковые результаты принципиальной важности, обычно именуемые *открытиями*, почти одновременно получают два, три и большее число авторов независимо друг от друга. Это случается тогда, когда появление этих результатов подготовлено предшествующим развитием науки, когда “идея уже носится в воздухе”.

Заметим однако, что сообщество ученых очень консервативно. В истории известно немало и таких случаев, когда один из членов этого сообщества выдвигал теории, впоследствии оказавшиеся правильными, но слишком кардинально отличавшиеся от общепринятых в данный момент. Нередко такие идеи отвергались, а автор, слишком опередивший свое время, подвергался осмеянию и даже гонениям. Спустя годы то же открытие совершалось повторно. Интересный материал об этом можно найти в книге О.Ю.Охлобыстина [6].

Химия – живая наука, которая делается руками и умами живых людей. За сухими и теперь общеизвестными научными фактами когда-то кипели страсти, сталкивались характеры, решались человеческие судьбы. Погоня за приоритетом не может быть самоцелью настоящего ученого. “Цель творчества - самоотдача, а не шумиха, не успех...” - эти слова Бориса Пастернака вполне подходят для данного случая. Хотя для науки безразлично, кто из многих возможных авторов, дает этой идее точное воплощение, но все же признание заслуг ученого - исключительно мощный стимул для поддержания его творческой активности. *Принятой формой такого признания является своевременное и точное цитирование научных работ автора другими учеными, работающими в той же области. Это важный принцип этики современной науки. Его соблюдение есть необходимое условие поддержания атмосферы творческого сотрудничества внутри каждого научного коллектива и в международном научном сообществе в целом.*

Вторым важным достижением периода становления и развития структурной теории стало развитие стереохимии. Были известны два типа изомерии, которые не поддавались объяснению в рамках классической структурной теории А.М.Бутлерова - оптическая изомерия, а также изомерия малеиновой и фумаровой кислот и их гомологов. В 1815 г. французский химик Био показал, что при прохождении плоскополяризованного света через некоторые кристаллы происходит поворот плоскости поляризации. В одних случаях она поворачивается вправо, в других - влево. В 1848 г. [Луи Пастер](#), кристаллизуя из водного раствора

натриево-аммониевую соль виноградной кислоты, которая была выделена еще Берцелиусом, обнаружил, что образуются кристаллы двух видов - у одних небольшая характерная грань находилась справа, а у других - слева.

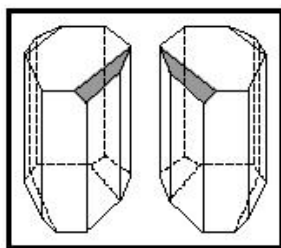
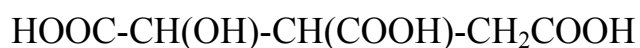


Рис. 5. Энантиоморфные кристаллы натриево-аммониевой соли винных кислот.

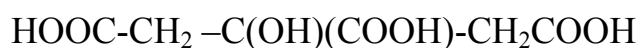
Ему удалось вручную пинцетом разделить эти два вида кристаллов, рассматривая их в лупу. Свойства растворов кристаллов и полученных из них кислот оказались совершенно идентичными. Исключение составила только их оптическая активность - растворы обладали противоположным вращением. Пастер обнаружил, что одна из полученных кислот была уже полученной Берцелиусом правовращающей винной кислотой. Вторая представляла собой ее оптический изомер - неизвестную ранее левовращающую винную кислоту. Пастер доказал, что виноградная кислота представляет смесь равных количеств обоих оптических антиподов. Такие смеси стали именовать *рацемическими* (от латинского названия виноградной кислоты). Пастер связывал оптическое вращение с диссимметрией молекул.

Изучая в 1873 году изомерные оптически неактивную (рацемическую) молочную и правовращающую “мясо-молочную” кислоты, [Йоханнес Вислиценус](#) писал, что факт их различия *“нельзя истолковать иначе, как приняв, что причина их различия заключается лишь в различном пространственном расположении атомов, соединенных друг с другом в одинаковой последовательности.”* (цитировано по [5]).

Эта идея была развита [Якобом Вант-Гоффом](#), который в 1874 г выдвинул гипотезу о том, что «сродства (т. е. валентности) атомов углерода изображаются направленными к вершинам тетраэдра прямыми, в центре которого находится сам этот атом». Как следствие этой гипотезы непосредственно вытекало, что «когда четыре сродства атома углерода насыщены четырьмя различными одновалентными группами, можно получить два и только два различных тетраэдра, относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение». По мнению Вант-Гоффа, «всякое углеродистое соединение, которое в растворе отклоняет плоскость поляризации света, обладает таким асимметрическим атомом углерода, а оптически неактивные рацемические соединения представляют собой смесь двух оптических антиподов». Это положение «дает в руки средство предпочесть одну формулу другой, когда конституция неизвестна. Например, с этой точки зрения оптически активный первичный амиловый спирт может иметь только одну формулу – $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHCH}_2\text{OH}$, а для лимонной кислоты, не вращающей плоскость поляризации, из двух формул **A** и **B** следует предпочесть вторую».



A



B

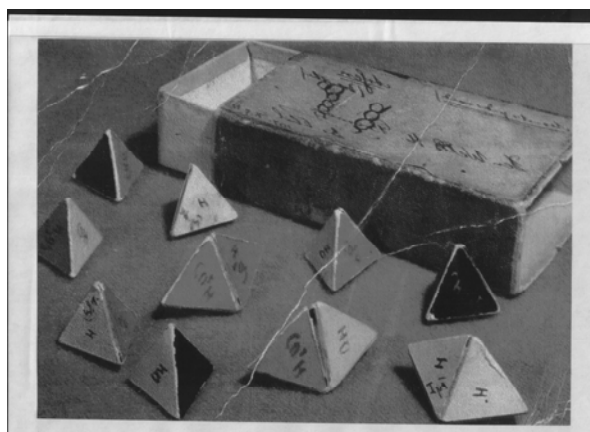
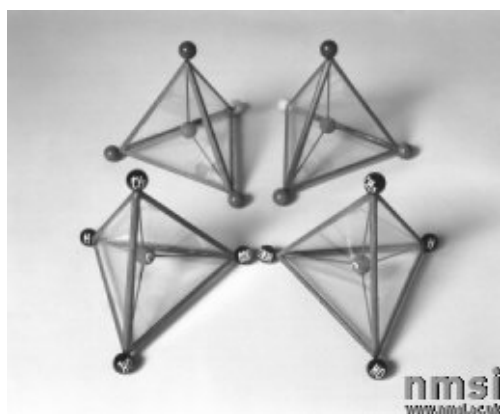


Рис 6. Асимметрический атом углерода, оптические антиподы и геометрические изомеры. Справа – тетраэдры из картона, склеенные Вант-Гоффом, первые модели тетраэдрического углерода, которые хранятся в его музее.

Рассматривая соединения с кратной связью, как содержащие два тетраэдра, соединенные по ребру, Вант-Гофф дал изомерии фумаровой и малеиновой кислот современное объяснение (рис.7).

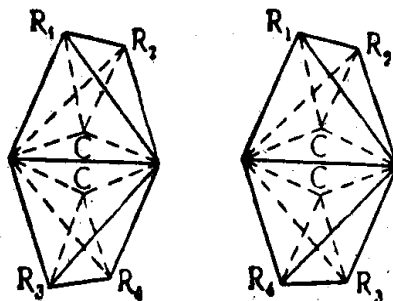


Рис.7. Изомерия, обусловленная двойной связью по Вант-Гоффу.

Одновременно с Вант-Гоффом близкие стереохимические идеи сформулировал [Жозеф Ашиль Ле Бель](#).

Вислиценус в своем предисловии к работе Вант-Гоффа «Структурные формулы в пространстве», которая была напечатана на французском языке в 1875 году, а в 1877 – на немецком, с удовлетворением писал: «Химия соединений углерода сделала реальный и важный, органически и внутренне необходимый шаг вперед. Он является логически последовательным развитием наилучшим образом обоснованных представлений и служит им поддержкой». Однако идеи Вант-Гоффа и Ле Беля встретили у других именитых современников весьма холодный прием. В 1877 году Кекуле написал, что эта гипотеза вовсе не заслуживает той хвалы, которую ей воздает Вислиценус. Отрицательно отнесся к ней и А.М.Бутлеров. Особенно грубо выступал против этих идей Кольбе, который писал: «Настоящих исследователей поражает, как почти неизвестные химики берутся так уверенно судить о высочайшей проблеме химии – вопросе о пространственном положении атомов, который, пожалуй, никогда не будет решен!».

Оптические (и геометрические) изомеры не различимы при описании их структур на топологическом уровне. Их графы одинаковы. Для описания их различий необходимо перейти на новый геометрический уровень. Геометрии этих

изомеров различны. Дальнейшее развитие науки блестяще подтвердило выводы Вант-Гоффа и Ле Беля. В течение короткого времени были открыты и другие типы хиральных органических молекул, в том числе хиральные аллены, содержащие хиральную ось, многие соединения, содержащие хиральную плоскость, а также хиральные спиральные молекулы (гелицены).

Классическая структурная теория по существу своему является *феноменологической*. Опираясь на ряд постулатов, она позволила упорядочить и систематизировать экспериментальный материал органической химии. Природа тех сил, которые связывают атомы в молекулах в рамках феноменологической модели не рассматривается. Первые шесть постулатов, которые были сформулированы к началу XX столетия, гласят:

1. Любую молекулу можно представить как совокупность атомов различного вида, соединенных друг с другом в определенном порядке. При этом всякое органическое соединение имеет единственную химическую формулу, отражающую этот порядок связывания атомов в молекуле.
2. Химические и физические свойства молекулы полностью определяются ее строением.
3. Коллективное взаимодействие атомов в молекуле можно описать как совокупность взаимодействий отдельных пар атомов.
4. Каждый атом обладает способностью образовывать лишь определенное *целое* число химических связей, что определяется его *валентностью*. Оба атома, образующих химическую связь, затрачивают на нее одинаковое и *целое* число единиц своего сродства.

Обратите особое внимание именно на этот постулат. Вскоре нам придется вернуться к нему вновь!

5. Химические связи могут быть простыми (ординарными) и кратными (двойными, тройными).

6. Химические связи имеют определенную направленность в пространстве, а поэтому каждая молекула имеет строго определенную геометрию.

Попытки придать классической структурной теории количественный аспект предпринимались многими химиками. Опираясь на модель парных взаимодействий, многие авторы полагали, что каждый атом и каждую двухцентровую химическую связь можно описать определенным набором инкрементов, обладающих свойством трансферабельности, т.е. переносимости из одной структуры в другую. Например, длину связи X-Y можно представить как сумму валентных радиусов атомов X и Y, дипольный момент молекулы можно описать как векторную сумму инкрементов, характеризующих отдельные связи, а энергию связи в молекуле – как сумму энергий отдельных химических связей в ней. При этом сразу же выяснилось, что такая простейшая модель не проходит, но ее можно существенно улучшить, если для каждой пары атомов учесть ее ближайшее и более дальнее окружение, т.е. ввести к инкрементам поправки, описывающие это окружение. Так в систему постулатов был введен еще один:

7. Парные взаимодействия делятся на два типа: главные («сильные») взаимодействия или **химические связи**, и дополнительные («слабые») взаимодействия непосредственно не связанных атомов.

С учетом таких дополнительных взаимодействий атомов, разделенных двумя и большим числом связей, удавалось получить по аддитивным схемам оценки энергий образования молекул и геометрических параметров с удовлетворительной точностью. Это направление в течение ряда лет в Московском университете развивал профессор В.М.Татевский, в книге которого [7] и можно найти его последовательное современное изложение.

Методический арсенал органической химии в период становления и развития структурной теории существенно расширился и улучшился по сравнению с предшествующим периодом. Были усовершенствованы методы выделения, очистки и идентификации веществ, а также методы количественного анализа.

Точное определение физических характеристик, таких как температуры плавления и кипения, плотность, показатель преломления, парахор, стало нормой в описании веществ. В соответствии с главной идеей Бутлерова, основными методами определения строения стали методы последовательной деградации сложных молекул до более простых и методы “встречного” синтеза.

Органический синтез стал основным направлением исследований. Были разработаны основные методы построения углеродных скелетов, введения и трансформации функциональных групп, описаны и проанализированы закономерности протекания химических реакций. В этот период в лабораториях были получены тысячи веществ, относящихся ко всем классам моно- и полифункциональных соединений. Из природных источников были выделены и охарактеризованы основные типы сложных биомолекул.

Именно в этот период наметились заметные изменения в структуре органической химии. Началось формирование в ней крупных самостоятельных областей, таких как химия нефти, химия углеводов, химия гетероциклических соединений, химия красителей и другие.

Полученные химиками-органиками в это период знания послужили основой создания большого числа химических технологий и быстро развивающейся химической промышленности.

3.3. 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.

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 продолжают 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

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 H_2^+ и молекулы водорода H_2 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.

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 мартишек, держащих друг друга за задние лапы (рис.8).

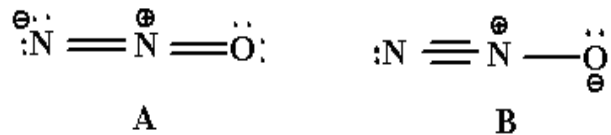


Рис.8. Бензольный цикл приснился Ф.А Кекуле в виде шести мартышек, держащих друг друга за задние лапы.

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 C-C (1,54 Å) и двойных связей C=C (1,32 Å). Оказалось, что в действительности бензол представляет собою правильный шестиугольник, в котором все расстояния между атомами углерода составляют 1,40Å. 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 озонлиза 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):

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

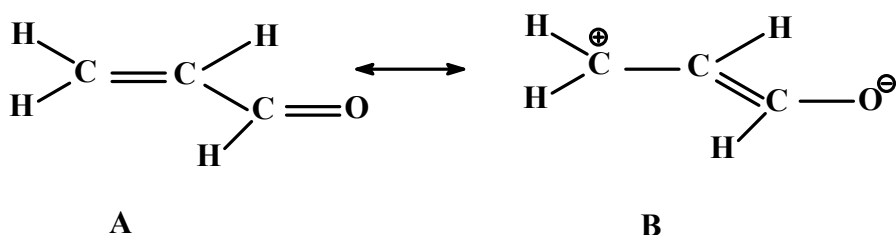


Каждая из этих структур содержит 4 ковалентные связи (считая двойную – за две, а тройную – за три). Заряды противоположного знака находятся на соседних атомах. Можно нарисовать еще и другие структуры, но все они будут гораздо менее стабильны, чем **A** и **B**. Но отдать предпочтение какой-либо одной из структур **A** и **B** 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 **A**, а другие – **B**. 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 **A** и **B**, 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 Ψ . Если ϕ_1 и ϕ_2 - две собственные волновые функции системы, то любая линейная комбинация этих функций $\Psi_1 = a\phi_1 + b\phi_2$ также является ее волновой функцией. Варьируя коэффициенты a/b , мы можем найти такое значение их соотношения, при

котором энергия системы минимальна. Соответствующая волновая функция Ψ_1 при этом будет наилучшим приближением к точной волновой функции системы. Пусть φ_1 и φ_2 соответствуют двум структурам **A** и **B** соответственно. Если a/b велико, то основное состояние системы достаточно хорошо представляет структура **A**, а если a/b мало - то структура **B**. Если же a/b по порядку величины близко к 1, то лишь суперпозиция структур **A** и **B** правильно описывает структуру основного состояния. В таком случае в квантовой механике было принято говорить, что система *«резонирует»* между структурами **A** и **B** или между функциями φ_1 и φ_2 .

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 α,β -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 **B** для этого соединения представлена большим весом»*.



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:

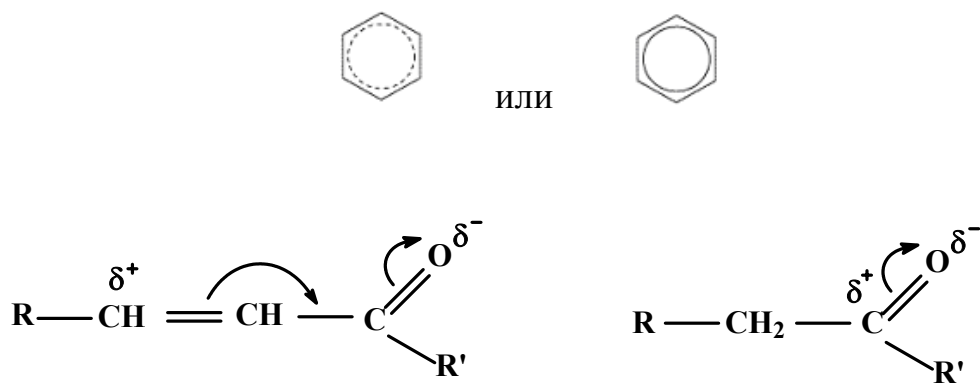


Рис.9. Изогнутые стрелки и парциальные заряды (δ^+ , δ^-) стали принятой символикой для обозначения неравномерного распределения электронной плотности между связанными атомами и сопряжения связей, пунктирный круг внутри цикла символизирует полную делокализацию электронов в бензольном кольце.

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 C=O в карбонильных соединениях стали изображать с помощью изогнутых стрелок и парциальных зарядов (δ^+ , δ^-) (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

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 элементорганических соединений.

Небывалые масштабы финансирования фундаментальных и прикладных исследований в области органической химии и химии₂ в целом₂ 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].

3.4. Современный период (с середины 80-ых годов XX века)

Супрамолекулярная химия.

К середине 80-ых годов XX века методический арсенал и теоретическая база органической химии достигли той степени развития, при которой эффективное решение задач на молекулярном уровне любой мыслимой степени сложности становится чисто технической проблемой. К числу самых ярких успехов науки безусловно следует отнести практическое достижение физических пределов в пространственном, временном и концентрационном разрешении в ряде новых

методов для химических исследований. Мы более детально расскажем об этом в специальных лекциях. Здесь же упомянем только о самых важных прорывах:

1. Создание сканирующей туннельной микроскопии с пространственным разрешением на уровне 0,1 нм обеспечивает наблюдение отдельных атомов и молекул на поверхности (Нобелевская премия по физике присуждена за это выдающееся достижение Г.Рореру и Э.Руске в 1986 г).
2. Разработка лазерной фемтосекундной спектроскопии с временным разрешением на уровне 1 – 10 фс открывает возможности исследования элементарных актов химических процессов во временных интервалах, соответствующих одному периоду колебаний атомов в молекуле. Это достижение отмечено в 1999 г Нобелевской премией по химии, присужденной А.Зейвалу.
3. Открытие туннельной колебательной спектроскопии позволяет теперь следить за поведением и превращениями отдельных молекул на поверхности твердых тел.

Прорыв на новый уровень разрешения и чувствительности был мощно поддержан исключительно быстрым совершенствованием тех физических методов, которые уже составляли основу арсенала химика-исследователя в предшествующий период. За последние 15 лет разрешающая способность и чувствительность всех спектральных методов улучшились на порядок и более, а производительность научных приборов возросла на два и более порядков. В ведущих исследовательских лабораториях сейчас основу приборного парка составляют инструменты 5 поколения - сложнейшие измерительно-вычислительные комплексы, которые обеспечивают полную автоматизацию проведения измерений и обработки результатов, а также дают возможность *on line* применять базы и банки научных данных при их интерпретации. Вот лишь некоторые примеры.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов еще 15 лет назад был одним из самых трудоемких и длительных по времени экспериментов. Определение молекулярной и кристаллической структуры нового вещества требовало месяцев работы. Новейшие автоматические рентгеновские дифрактометры дают сегодня возможность при изучении соединений не слишком большой молекулярной массы получить весь необходимый массив отражений за несколько часов. Полная обработка экспериментальных данных с помощью современных программ на персональном компьютере занимает еще несколько часов. Таким образом казавшаяся ранее несбыточной мечта «один день – одна полная структура» стала повседневной реальностью. За последние 10 лет с помощью РСА было, по всей видимости, исследовано больше молекулярных структур, чем за весь предшествующий период его применения. Прецизионные рентгеноструктурные эксперименты при низких температурах открывают возможности для построения карт разностной электронной плотности молекул, которые можно непосредственно сравнивать с результатами квантово-химических расчетов.

Повышение чувствительности масс-спектрометров уже обеспечивает надежный анализ фемтограммовых количеств вещества. Новые методы ионизации ESI и MALDI (системы MALDI-TOF) позволяют проводить идентификацию и исследование строения биомолекул очень большой молекулярной массы, например, клеточных белков. За создание и развитие этих методов Нобелевская премия по химии 2002 г была присуждена К.Танака и Д.Фенну.

Новый шаг вперед сделала спектроскопия ЯМР. Использование методов вращения образца под магическим углом с кросс-поляризацией позволяет получать спектры высокого разрешения в твердых телах. Применение сложных последовательностей радиочастотных импульсов в сочетании с импульсными градиентами поляризующего поля, а также инверсное детектирование спектров тяжелых и редких ядер обеспечивает возможность прямого определения трехмерной структуры и динамики белков с молекулярной массой до 50 кД в

растворе. Эти работы были отмечены двумя Нобелевскими премиями по химии, присужденными Р.Эрнсту в 1991 г и К. Вютриху в 2002 г и Нобелевской премией по медицине, которую получили Лаутербур и Менсфилд в 2006 году.

Исключительно высокая чувствительность, высокая разрешающая способность по времени и точность в количественных определениях открыли возможность изучения с помощью физических методов механизмов протекания химических реакций, в том числе непосредственного наблюдения короткоживущих высокореакционных промежуточных частиц (интермедиатов). Новый методический арсенал дает возможность химику - исследователю получать в единицу времени в сотни раз больше информации о строении вещества, чем в начале рассматриваемого периода, а также такие сведения, которые ранее были совершенно недоступны.

Разрабатывается новая конвергентная стратегия планирования сложных органических синтезов, основанная на ретросинтетическом анализе, который часто выполняется с помощью компьютеров. Использование хиральных лигандов и комплексов переходных металлов открывает возможность осуществления каталитических энантиоселективных синтезов с получением чистых оптических изомеров. Современные варианты классических синтетических реакций и новые химические реагенты обеспечивают получение целевых продуктов с практически количественными выходами. Это дает возможность осуществлять несколько стадий в сложной последовательности синтеза без выделения и очистки промежуточных продуктов ("one pot reaction", реакция "в одном горшке"). Разработаны многие "каскадные", или "домино"- реакции, при которых в одну стадию осуществляется построение сложных полициклических и каркасных структур при строгом стереохимическом контроле. Прекрасные примеры таких реакций можно найти в нескольких обзорах и монографиях (см. например, [12]). Установление последовательности мономерных звеньев в сложных биополимерах

(белки, нуклеиновые кислоты) и синтез этих биомакромолекул полностью автоматизированы.

Органический синтез стал более практически ориентированным. При этом часто химик-синтетик первоначально определяет с помощью теоретического расчета или с использованием эмпирических закономерностей, найденных путем обобщения больших массивов экспериментальных данных, связывающих структуру и свойства¹, какое именно вещество должно обладать нужным комплексом свойств, и лишь затем приступает к его синтезу.

Возникает и быстро развивается принципиально иной подход в органическом синтезе - "синтез комбинаторных библиотек соединений". Особенно часто его используют при создании новых лекарственных и биологически активных веществ. При этом в одном реакторе одновременно в одну или несколько стадий получают сотни, а иногда и тысячи близких по строению молекул, которые затем испытываются на присутствие веществ с нужными свойствами (например, способных связываться с определенным рецептором или обладающих способностью подавлять рост болезнетворных бактерий) все одновременно. В других случаях их предварительно разделяют, например, с помощью двумерной хроматографии или электрофореза в полимерном геле или иным методом. Иногда дальнейшие испытания проводят прямо на этом носителе.

Стремительное развитие вычислительных методов квантовой химии и беспрецедентно быстрое совершенствование вычислительной техники, в первую очередь, создание суперкомпьютерных кластеров для параллельных вычислений, в последнее десятилетие XX века открыли принципиальную возможность применять все более точные и строгие, построенные на первых принципах (неэмпирические, *ab initio*), методы квантовой химии [13,14] для изучения молекул

¹ Поиск таких закономерностей составляет самостоятельное направление органической химии, обозначаемое в англоязычной литературе аббревиатурой QSAR (quantitative structure-activity relationships, количественные соотношения структура-активность).

и молекулярных систем из сотен атомов, получая при умеренных затратах вычислительных ресурсов и времени адекватное описание их строения и реакционной способности с «химической точностью», допускающей не только прямое сопоставление с экспериментом, но и надежное прогнозирование различных химических и физических свойств. Выдающиеся достижения в этой области получили достойную оценку научной общественности в присуждении Нобелевской премии по химии 1998 года Вальтеру Кону «за развитие теории функционала плотности» и Джону Поплу «за разработку компьютеризированных методов квантовой химии». Поскольку МС из сотен атомов составляют значительную часть реальных объектов исследования в различных областях химии, в том числе, в катализе, в молекулярной биологии и молекулярной медицине, а также в материаловедении, химической технологии и других дисциплинах, квантово-химические расчеты высокого уровня *все чаще стали применяться на начальных этапах выполнения научных проектов как фундаментального, так и прикладного характера с прогностическими целями.* Это позволяет заметно повысить эффективность исследований и разработок за счет более целенаправленного планирования экспериментов и сужения круга изучаемых объектов. Так на наших глазах совершилось превращение квантовой химии в один из мощных и самых малозатратных методов химических исследований.

Новые исследовательские возможности открыли для химиков-органиков перспективы перехода от изучения отдельных молекул к исследованию сложно организованных супрамолекулярных структур. Связывание отдельных молекул в супрамолекулярных (надмолекулярных) ансамблях осуществляется за счет слабых невалентных взаимодействий, таких как водородные и координационные связи, гидрофобные силы, электростатические взаимодействия. Способность таких ансамблей к самоорганизации, саморегуляции и репликации приближает их к биологически системам. Поэтому *супрамолекулярная химия* – это химия программируемых высокоселективных нековалентных взаимодействий. Первыми

объектами этой науки стали комплексы «хозяин – гость», образованные **гомополидентатными макроциклическими лигандами** (краун-эфирами, криптандами и родственными соединениями) с катионами и анионами [15]. Основателем супрамолекулярной химии по праву считается **Жан Мари Лен**. В 1987 году ему совместно с Д.Крамом и Ч.Педерсеном была присуждена Нобелевская премия по химии. Доля работ, посвященных супрамолекулярным структурам стремительно и непрерывно растет.

Близкое будущее органической химии видится нам тесно связанным с изучением все более и более сложно организованных супрамолекулярных систем и принципов, по которым происходит их самосборка и функционирование. Несомненно, будет продолжаться интеграция органической химии с молекулярной биологией, что и обеспечит практическую реализацию создания искусственных ферментов. Вторым направлением здесь вероятно станет создание новых материалов, основанных на супрамолекулярных принципах (органическая нанохимия). Поэтому можно с большой долей уверенности утверждать, что новый период в истории органической химии будет ***периодом супрамолекулярной органической химии***.

4. Заключительные замечания

Короткий обзор основных периодов истории органической химии позволяет подметить ряд общих закономерностей в ее развитии. *Изменениям в понятийном аппарате органической химии при переходе от одного периода к другому всегда предшествовали существенные изменения в методическом арсенале, которым пользовались химики.*

В самом деле, ***аналитический период*** начинается с освоения метода количественного анализа органических соединений, что дает возможность построения первых моделей их структуры. ***Период становления и развития классической структурной теории*** характеризуется быстрым совершенствованием методов синтеза и последовательной деградации

органических соединений, позволивших устанавливать генетические связи между ними, а также применением поляриметрии, давшей толчок развитию стереохимии. Особенно ярко проявляется роль опережающего развития методов в *период физической органической химии*. В действительности роль новых методов не ограничивается тем, что они многократно расширяют исследовательские возможности научного сообщества, которое их осваивает. В междисциплинарном взаимодействии метод подобен *троянскому коню*. Вместе с ним в органическую химию проникают его теоретический и математический аппарат, которые исключительно эффективно используются в развитии теории органической химии. Самое яркое тому подтверждение - внедрение квантовой механики, пришедшей в химию вместе со спектроскопией, о чем уже было рассказано. С.Г.Кара-Мурза метко заметил [16], что *«историю органической химии можно с полным правом изложить не только как последовательность накопления новых фактов и появления новых концепций, но и в ином контексте, как историю развития ее методического арсенала»*. Заимствуя новые методы на первых этапах своего развития из физики и математики, на современном этапе органическая химия сама стала созидательницей методических основ для биохимии и молекулярной биологии.

При переходе от одного периода к другому мы наблюдаем также быстрый прогресс в развитии теории строения и реакционной способности от первых интуитивных и весьма наивных качественных моделей до построения теории на основе квантовохимических представлений. Если в первые периоды теория имела главной целью обобщение и систематизацию известных экспериментальных фактов, то на современном этапе она обладает способностью количественного описания и предсказания строения и его связи со свойствами молекул и молекулярных систем. Несомненно, роль теории строения и реакционной способности будет постоянно возрастать. Квантовохимические расчеты высокого уровня на этапе подготовки и планирования эксперимента перестали быть уделом

химика-теоретика и уже становятся рутинным занятием для нового поколения химиков-органиков.

Разумеется, из сказанного не следует, что в органической химии не осталось более места для разработки новых синтетических методов, новых реагентов и реакций. Исследования в этом направлении интенсивно продолжаются и будут продолжаться всегда.

Мы видим очень существенные изменения структуры органической химии по мере ее развития. Происходит ее дифференциация, выделение из нее многих самостоятельных дисциплин. Одновременно на границах органической химии с другими науками происходит формирование новых научных направлений, и эта тенденция к интеграции с другими дисциплинами заметно усиливается в современный период.

Значительное ускорение научных исследований обеспечивается также за счет использования новых информационных технологий и средств электронной коммуникации. Сегодня исследования по одной и той же теме часто выполняются параллельно в десятках научных коллективов. При этом скорость обмена информацией между исследователями разных групп через обычные каналы все еще остается весьма низкой. Временная задержка между выполнением работы и ее появлением в виде научной публикации в среднем составляет около одного года, даже несмотря на значительное количество журналов для быстрой публикации наиболее важных результатов. Компьютерные технологии и сеть INTERNET уже создали условия для постоянного общения между исследователями, работающими в одной области. Совместный анализ результатов разных групп «в реальном времени» позволяет, на наш взгляд, многократно повысить эффективность работы. Химическая наука стала интернациональной. Ученые разных стран объединяются в «незримые научные коллективы», совместно работающие над научными проектами междисциплинарного характера. Оба автора этой работы активно используют эти новые информационные каналы в своей повседневной практике.

На пути использования многих высокоэффективных химических реакций в промышленной практике главным препятствием является необходимость их проведения в органических растворителях, которые токсичны, огнеопасны и дороги. В значительной мере это препятствие уже преодолевается благодаря, главным образом, осуществлению реакций в тонких поверхностных слоях ПАВ на границе с водной фазой и в сверхкритических средах, среди которых особенно успешно используется сверхкритический диоксид углерода. Значительные успехи в обоих направлениях достигнуты уже сейчас. Эти и другие перспективные направления обещают в грядущие годы захватывающе интересные результаты в прикладной органической химии.

Из сказанного выше с очевидностью следует, что современный химик-органик по уровню и содержанию своей подготовки должен сильно отличаться от специалиста семидесятых-восемидесятых годов прошлого века. Несомненно, должна сильно возрасти значимость освоения им смежных дисциплин, улучшится подготовка в области физики, математики и информатики. Химик-органик должен вновь стать исследователем-естествоиспытателем, способным овладевать новыми знаниями и умениями в соответствии с изменяющимися условиями, направлением деятельности и задачами.

Колоссальный прогресс, достигнутый в органической химии за относительно короткий двухсотлетний период ее существования как самостоятельной дисциплины, не может не вызвать восхищения. У нас есть все основания полагать, что темпы развития органической химии будут столь же высокими и в будущем.

5. Особенности понятийного аппарата органической химии.

Даже короткое описание основных этапов развития органической химии ясно показывает, что она и химия в целом развиваются *индуктивным путем*. Понятия и концепции органической химии возникают в результате обобщения экспериментальных фактов. Такое обобщение первоначально приводит к формулировке одной или нескольких альтернативных гипотез, достоверность

которых проверяется путем постановки дополнительных экспериментов. Так возникает модель исследуемого явления, которая уточняется и развивается по мере накопления новых экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов. Нередко одно и то же явление с разных сторон описывается разными моделями. В связи с этим *термины, понятия и концепции в органической химии носят модельный характер. Они справедливы лишь в рамках той модели, в которой сформулированы. Перенос понятия из одной модели в другую, ему не свойственную, в большинстве случаев приводит к серьезным ошибкам и путанице. Модель никогда не бывает полной. Используя ее, всегда нужно осознавать границы ее применимости. В органической химии не бывает правил без исключений.* Реально в химии всегда существует иерархия моделей, каждая из которых используется на своем уровне описания явления.

В отличие от понятий математики, которые, будучи введены в науку, далее никогда не меняют своего смысла (“закрытые” понятия), *большинство понятий органической химии изменяют свое содержание по мере совершенствования модели (“открытые” понятия).* Заинтересованный читатель имеет возможность, например, еще раз самостоятельно проследить, как изменялось содержание понятия “химическое строение” в различные периоды развития органической химии.

Это свойство основных химических понятий представляется нам очень важным. Сознательный или несознательный неправомерный перенос понятия из одной модели в другую может привести к весьма печальным последствиям. Ярким примером тому может служить дискуссия о «теории резонанса» в нашей стране в 1949 -1951 г.г. После победного завершения Великой Отечественной войны И.В.Сталин начал генеральное наступление против интеллигенции страны. Интеллектуальная элита общества всегда ненавистна тоталитарному режиму, который интуитивно чувствует в ней потенциальную угрозу, поскольку свобода мысли и принцип «подвергай все сомнению» лежат в основе любого научного и

художественного творчества. Параноик-деспот вел наступление широким фронтом. «Ленинградское дело врачей», инспирированное против группы ведущих медиков, привело к репрессиям. В искусстве жестко насаждался «принцип социалистического реализма», и были преданы анафеме музыка Д.Д.Шостаковича, живопись импрессионистов и русского авангарда, поэзия Ахматовой, Цветаевой и Пастернака. Затяжная Сталиным дискуссия по вопросам языкознания надолго остановила работу одной из сильнейших в мире российских лингвистических научных школ. Наконец, на позорной сессии ВАСХНИЛ в 1949 году была разгромлена сильнейшая в мире российская научная школа по генетике. Этот фарс, ознаменовавшийся «торжеством передовой мичуринской биологии», привел к руководству биологической наукой неуча и мракобеса Лысенко. Были закрыты ведущие генетические лаборатории, а ряд крупных ученых сосланы в лагеря. Создатель кибернетики Норберт Винер был объявлен мракобесом, а сама кибернетика – «буржуазной лженаукой».

Аналогичная акция устрашения была запланирована и в химии. Объектом преследования здесь была выбрана «теория резонанса» Лайунса Полинга, суть которой мы рассмотрели выше. Для осуществления этой акции необходимо было найти в сообществе ученых-химиков тех, кто был готов взять на себя позорную роль экзекуторов. По команде из ЦК КПСС группа политически ангажированных «борцов за идейную чистоту советской науки» объявила использование нескольких резонансных структур для адекватного описания распределения электронной плотности в молекуле отступлением от основного положения структурной теории А.М.Бутлерова, согласно которому строение описывается одной структурной формулой. В связи с этим в идеологическом рупоре ЦК КПСС – журнале «Вопросы философии» появилась статья, в которой теория резонанса была объявлена махистской и анти-марксистской [17]. Сторонниками и пропагандистами «теории резонанса» в теоретической химии в нашей стране были Я.К.Сыркин и М.Е. Дяткина [18]. Они и несколько их последователей и были

выбраны в качестве субъектов для публичной политической порки. Материалы научной сессии Академии наук СССР, где проходило «обсуждение» этой проблемы доступны [19], а заинтересованный читатель может более подробно познакомиться с этой историей по отличным статьям А.С.Сони́на [20] и Н.М.Сергеева [21]. Политический такт и мужество позволили [Александр](#) [Николаевичу Несмеянову](#), который в то время возглавлял Академию наук СССР, отвратить угрозу физической расправы над «паулингистами-махистами». Дело ограничилось формальным осуждением Я.К.Сыркина и М.Е.Дяткиной, которые вынуждены были написать покаянное письмо [22], но за этим не последовало персональных репрессий.

Однако, отбросив в сторону политическую подоплеку этих событий, попробуем понять, какой логический подлог сделал возможным само возникновение этой антинаучной дискуссии. Несомненно, он состоял в неправомерном переносе понятия «резонансная структура» из квантово-механической модели описания строения молекул в другую – в сыгравшую исключительно важную положительную роль, но уже устаревшую ортодоксальную феноменологическую структурную теорию, которая возникла задолго до появления квантовой механики и поэтому не оперировала представлениями о распределении электронной плотности в молекуле. Впрочем, действительный смысл происходившего на сессии был сторонникам теории резонанса, да и всему сообществу квалифицированных химиков совершенно очевиден. Сразу же после смерти Сталина плодотворность теории резонанса была признана, Я.К. Сыркин был избран действительным членом Академии наук, а его лекции и лекции М.Е. Дяткиной по теории химического строения в 60-ых годах прошлого века неизменно собирали полные аудитории восторженных студентов и аспирантов, среди которых посчастливилось бывать и одному (Ю.А.У.) из авторов этих строк.

Есть основания думать, что наше общество стало более цивилизованным, а государство – более открытым и демократичным. Поэтому можно надеяться, что

теперь и в будущем повторение подобных событий весьма маловероятно. И все же имеет смысл еще раз подчеркнуть:

Научная дискуссия не может быть средством политической борьбы или сведения личных счетов. Ее единственная цель должна состоять в выяснении научной истины. И для того, чтобы такая цель была достигнута, всегда в начале всякого обсуждения должны быть строго определены, согласованы и приняты всеми участниками та модель, в рамках которой проводится дискуссия, и смысл всех терминов, которые в ней используются.

Литература.

1. Ю.Ф. Макогон, «Природные газовые гидраты: распространение, модели формирования, ресурсы», *Российский химический журнал*, 2003, **47**, №3, 70-79.
2. А.М. Сладков, «Карбин - третья аллотропная форма углерода», Москва, 2007.
3. «Carbyne and Carbynoid Structures» Ed. by R.B. Heimann, S.E. Evsyukov and L. Kavan, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers. 1999. 445 p.
4. «Возникновение и развитие химии с древнейших времен до XVII века», под ред. Ю. И. Соловьева, Москва, Наука, 1980.
5. Быков Г. В., «История классической теории химического строения», Москва, Изд-во АН СССР, 1960.
6. О.Ю. Охлобыстин, «Жизнь и смерть химических идей», Наука, Москва, 1989.
7. В.М. Татевский, «Классическая теория строения молекул и квантовая механика», Издательство МГУ, Москва, 1973
8. W.Heitler, F.London, *Z.Phys.*, 1927, **44**, 455
9. Л. Паулинг, «Природа химической связи», Госхимиздат, Москва, 1947 г.
10. Р. Бейдер, «Атомы в молекулах. Квантовая теория», Москва, Мир, 2001.

11. Дж. Пиментел, Дж. Кунрод, «Возможности химии сегодня и завтра», 1992, Мир, Москва.
12. K.C. Nicolau, D.J. Edmonds, P.C. Bulger, «Cascade reactions in total synthesis», *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 2006, **45**, №43, 7134-7186.
13. E.R. Davidson (Ed.), «Computational transition metal chemistry», *Chem. Rev.*, *100* (2000) 351-818.
14. Д.Н. Лайков, Ю.А. Устынюк, «Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений», *Известия РАН, сер.хим.*, 2005, № 3, 804-810.
15. Ж. М. Лен, «Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы», Новосибирск, «Наука», СО РАН, 1998, 333 с.
16. С.Г. Кара-Мурза «Технология научных исследований», Наука, Москва, 1989.
17. В.М.Татевский, М.И.Шахпаронов, «Об одной махистской теории и ее пропагандистах», *Вопросы философии*, 1949, №3, 176-192.
18. Я.К.Сыркин, М.Е.Дяткина, «Химическая связь и строение молекул», Госхимиздат, Москва, 1946)
19. «Состояние теории химического строения в органической химии». Стенографический отчет Всесоюзного совещания Академии наук СССР (Отделение химических наук) 11-14 июня 1951 г., Москва, Изд-во Академии наук СССР, 1952 г.
20. А.С. Сонин, «Печальный юбилей одной кампании», *Вестник РАН*, 1991, 61, №8, 96-107.
21. Н.М. Сергеев, « Дискуссия о резонансе», *Химия и жизнь*, 1988, №9, 66-71.
22. Я.К.Сыркин, М.Е. Дяткина, «По поводу «теории резонанса и мезомерии»», *Известия РАН, ОХН*, 1952, №6, 1116-1121.