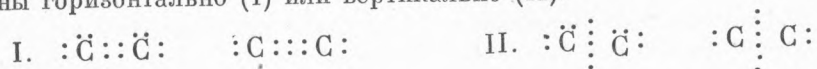


В. А. ИЗМАЙЛЬСКИЙ

ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ ФОРМУЛАХ ДВОЙНОЙ И ТРОЙНОЙ СВЯЗИ \*

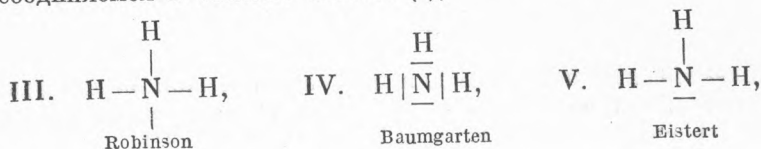
(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 10 IV 1939)

Для формулирования двойной и тройной связи согласно теории Lewis-Langmuir обычно применяются схемы, в которых дублиеты расположены горизонтально (I) или вертикально (II):



С точки зрения классической теории тетраэдра в этих схемах теряется представление о распределении электронов в виде четырех дублиетов с образованием четырех пар дублиетов вокруг каждого атома (12); в схемах II теряется кроме того отдельность электронных пар. Еще менее удовлетворительными являются эти схемы с точки зрения современных представлений о двойной и тройной связи, созданных квантовой теорией \*\*. Вместе с тем такой метод формулирования делает формулы более сложных соединений пестрящими точечными знаками (4) и весьма трудно читаемыми. Это особенно ясно выступает в электронных формулах бензола (5).

Электронные формулы значительно легче читаются, если применять упрощенный прием формулирования с применением черты-штриха, как символа электронной пары (6). Преимущество таких формул, например (III), — сходство с обычными классическими структурными формулами. Мы присоединяемся к мнению Eistert (7),



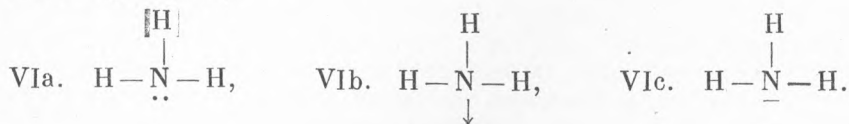
что предложение Baumgarten (8), — имея в виду большую скорость написания, — изображать связь дублиетом поперечной чертой (IV) является неудобным и не дает никаких преимуществ перед формулами Robinson'a. Пользование только символом «штрих» не дает однако возможности отметить в формуле разницу между дублиетом, связывающим два атома, и свободным

\* Сообщение о предлагаемом методе формулирования было сделано нами в докладе «Проблема связи аукохромной группы» (на совещании по красителям при Отд. техн. наук Академии Наук СССР 26 февраля 1937 г.), а также на конференциях по сульфированию, по диазосоединениям и по щелочному плавлению, созданных Отд. техн. наук Академии Наук СССР (1937—1938) (1). См. также В. А. Измайльский и Смирнов (2).

\*\* См. О двух типах валентности углерода I-го и II-го рода (17, 3, 18).

(«холостым», «активным») дублетом. Eistert предложил поэтому пользоваться двумя знаками: валентным штрихом и поперечной чертой (V). Нам представляется для этой же цели более удобным пользоваться старым символом Lewis—двумя точками (VIa) (6) или же стрелкой (VIb), расширяя применение символа, предложенного Sidgwick (9)\*.

Если принять для обозначения активного дублета знак поперечной черты, то, исходя из графических соображений, мы считали бы целесообразным этот знак изображать чертой в два раза более короткой, чем обычный штрих (VIc).



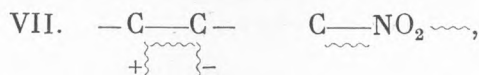
Имея в виду необходимость в некоторых случаях отметить в формулах полярность связи и приближение дублета к отдельным атомам, а также роль координационного насыщения в электромерных процессах, учитывая выводы квантовой теории, мы считаем целесообразным выдвинуть на обсуждение следующие правила построения электронных формул.

1. Основной скелет молекулы, все главные связи [ $\sigma$ -связи, при помощи электронов первого порядка (18, 17, 3)] изображаются при помощи штрих-знаков. Детализация электронной структуры производится лишь в той части молекулы и в той степени, в какой это необходимо для выражения особых свойств молекулы (обсуждаемых особенностей молекулы).

2. Разные формы свободной валентности изображаются:

- а) одиночные («свободные») электроны (в радикалах)—точкой (·); \*\*
  - б) свободные («активные», «ониевые») дублеты—обычным знаком (:)
- (XIa) или стрелкой ( $\rightarrow$ ) (VI b), символом донорной валентности.
- в) электронные пробелы \*\*\* (адублетные места) отмечаются отсутствием символов, указывающих на присутствие электронов.

3. Ионизированная электровалентная связь изображается поперечной чертой нормальной длины (с приложением, если это необходимо, знаков  $\pm$ )  $+\text{RNH}_3|\text{Cl}^-, \text{Na}|\text{Cl}$  или скобкой в тех случаях, где желательнее подчеркнуть комплексный характер иона  $\text{RNH}_3|\text{Cl}$ . Знак волнистой черты (VII), предложенный Baeyer'ом и принятый в ряде более поздних работ (Gebhard, W. König, E. Weitz, В. А. Измаильский и др.):



представляется нам полезным для изображения ионогенной валентности и ионизированной частичной валентности в мезомерных (резонансных) системах («распределенные заряды») (11, 17, 19, 20, 21).

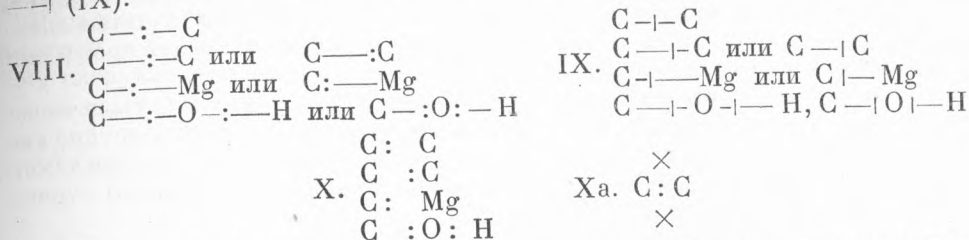
4. Для изображения в формуле полярности связи нам представляется полезным применять символ «полярного штриха», изображаемый чертой, прерванной в соответствующем месте дублетом (или

\* Символ стрелки ( $\rightarrow$ ) целесообразно сохранить только для обозначения координационной связи и активного дублета. Его применение для обозначения полярной связи [Lewis (22)] можно исключить, если применять для этой цели «полярный штрих».

\*\* Применение особого знака, крестика (x) вместо точки, для обозначения электронов второго порядка, как это предлагает E. Hüchel (17), может представить интерес в особых случаях.

\*\*\* Мы пользуемся удачным термином, предложенным А. Е. Порай-Кошицем (16) для перевода термина «Lücke» (Valenz-Lücke).

с дублетом на конце)  $\text{---:}$ ,  $\text{---:}$  (VIII), или, что более удобно при написании формул, штрихом, перечеркнутым короткой чертой  $\text{---|}$ ,  $\text{---|}$  (IX).



Применение различных расстояний между дублетом и атомами (X), как это мы встречаем иногда в некоторых работах (10), не дает достаточно четкой графической схемы, в особенности в более сложных молекулах.

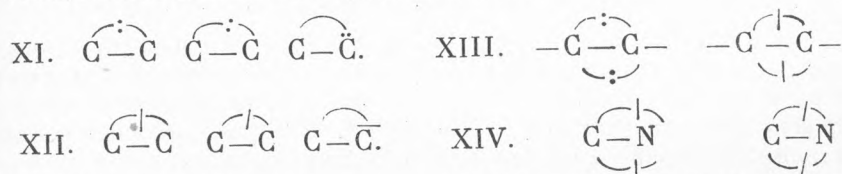
5. При формулировании двойной и тройной связи, имея в виду особую природу согласно квантовой теории второй и третьей связи [ $\pi$ -связи (18)], при помощи электронов второго порядка (17, 3), главная связь ( $\sigma$ -) изображается нормальным штрихом, вторая и третья связи

( $\pi$ -) при помощи дуги  $\text{---}\overset{\frown}{\text{C}}\text{---}\text{C}\text{---}$ ,  $\text{---}\overset{\frown}{\text{C}}\text{---}\text{C}\text{---}$ .

Ср. наше обозначение с предложением E. Hüchel формулировать двойную  $\sigma$ ,  $\pi$ -связь, как указано выше (Xa).

В отличие от дуги Тиле, символа парциальной связи  $\text{---}\overset{\frown}{\text{C}}\text{---}\text{C}\text{---}$ , дуга, обозначающая  $\pi$ -связь, ставится выше и связывает вершины букв. Применение дуги в обоих случаях указывает вместе с тем на родственность явлений: парциальные связи могут возникать за счет электронов второго порядка и ослабления  $\pi$ -связи.

Пользуясь «полярным штрихом», мы получаем возможность выразить в схеме также и представления о полярности (XI, XII, XIII, XIV). Указание на полярность во второй связи указывает одновременно на наличие аналогичных явлений и в главной связи:



Электронные формулы, построенные согласно вышеуказанным правилам, не перегружены точечными знаками и достаточно легко читаются.

В формулах конъюгированных систем, содержащих гетеро-атомы (в гетеро-эноидных системах) (6), ауко-атомы (в ауко-эноидных системах) (2), удастся четко отметить влияние на состояние конъюгированных систем ароматических производных тенденции к координационному насыщению ауко-атомов (2). Предполагая этот вопрос рассмотреть подробнее в особом сообщении, мы остановимся здесь на вопросе об электронном формулировании структуры изоэстерических молекул.

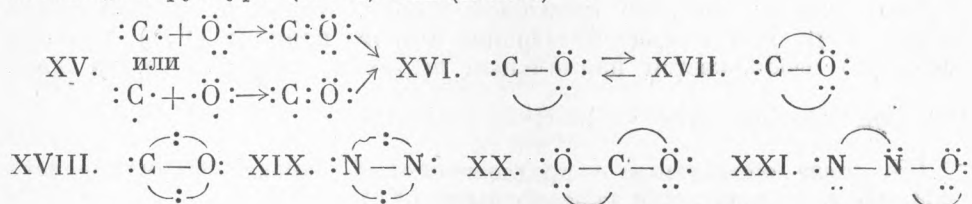
Электронные формулы изоэстеров должны наглядно выразить далеко идущее сходство электронных оболочек вокруг отдельных атомов и во всей молекуле в целом и указать причинность возникновения данных структур.

Структурные электронные формулы во многих случаях приобретают логическую обоснованность, если при их построении иметь в виду тенденцию к максимальному насыщению парциальных\* и координационных валентностей: как правило, молекула стремится принять то электронное

строение, при котором парциальные и координационные валентности максимально насыщены. Координационно ненасыщенные ауксо-атомы, как N, O, S, со свободными активными дублетами («ониевыми дублетами») стремятся к их насыщению при помощи соседних атомов или путем электромерного процесса в соседней двойной связи или конъюгированной (эноидной) системе.

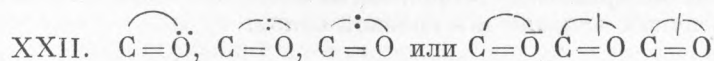
Электронная формула Langmuir'a (14) окиси углерода  $C \equiv O$  была выведена на основании измерения дипольного момента. В свое время она «не была принята химиками-органиками» (15), вследствие того, что при таком написании данное строение является довольно мало обоснованным с точки зрения теории валентности углерода.

Если положить в основу упомянутое выше правило, то структура ее может быть выведена следующим образом: атом кислорода присоединяется к C-атому с образованием (XVI), после чего происходит насыщение активного дублета O-атома при помощи адублетного места C-атома с образованием структуры (XVII) или (XVIII) \*\*.

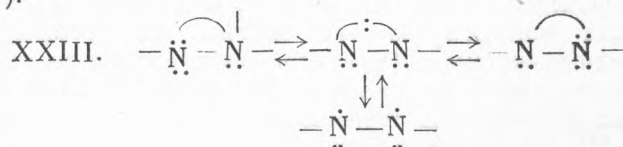


Генетика и сходство изостерических молекул CO и N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O могут быть изображены схемами (XVIII) и (XIX), (XX) и (XXI).

Относительно схемы  $C \leq O$ , в которой стрелкой указано направление дополнительной координационной связи, необходимо отметить, что стрелка не указывает степени сдвига дублета, который можно представить себе в виде одного из следующих состояний (XXII), имеющих разные дипольные моменты:



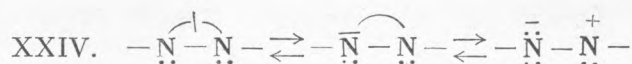
Вопрос о степени поляризации связи приобретает в некоторых случаях важное значение, например при обсуждении свойств азогруппы и ее роли в азосоединениях. Строение азогруппы может быть представлено в виде следующих резонансных форм (XXIII)\*\*\*. В случае наличия поляризующих влияний можно ожидать перехода неполяризованной в поляризованную форму, предельным состоянием которой является ионизированная форма (XXIV).



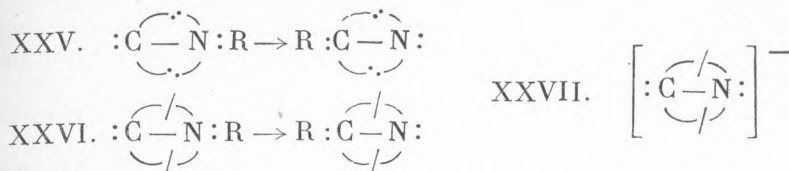
\* Парциальные валентности получили в квантовой теории физическое обоснование [(17, 19)—мезомерия, мезостроение, Паулинг (11), Pestemer—резонанс]. Термины «мезоформа», «мезосостояние» («хромосостояние» (21)—при обсуждении вопросов цветности) впервые предложены В. Измаильским (20) еще в 1913—1915 г. и по содержанию совпадают с терминами «Zwischenzustand», мезомерное состояние (Arndt, Eisterl, E. Hückel), резонансное состояние (Pauling).

\*\* Эти формулы соответствуют двум резонансным формам Pauling (14). Для сравнения приводим его формулировку:  $:C: : \ddot{O}: \rightleftarrows :C:: : O:$  (15)]

\*\*\* В связи с этим состоянием, возникающим в результате «контра-влияний» (2), стоят хромофорные свойства азогруппы.



Переход изонитрила в нитрил, таутомерия производных цианистоводородной кислоты, строение ионов CN' могут быть наглядно формулированы следующим образом (XXV, XXVI, XXVII):



Приведенные выше формулы нитрила и изонитрила ясно показывают причины, обуславливающие электронную структуру группы (CN), сходство в строении нитрильной и изонитрильной группы, причины, вызывающие появление у изонитрилов свойств соединения с «двухвалентным» C-атомом: наличие тройной связи и свободного дублета у C-атома, как и у окиси углерода, полную неправильность и невозможность формулы для изонитрилов с пятивалентным азотом.

Мы полагаем, что предлагаемый нами метод построения электронных формул своей наглядностью представляет методическую ценность и в отдельных случаях, например при преподавании или изложении выводов, может быть весьма полезен.

Лаборатория органической химии  
Московского государственного педагогического  
института им. К. Либкнехта.

Поступило  
10 IV 1939.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Измаильский, Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, № 5 (1938).  
<sup>2</sup> В. А. Измаильский и Е. А. Смирнов, ЖОХ, VII, 532 (1937), VIII, 1730 (1938); Bull. Soc. Chim., 4, 105, 106 (1937). <sup>3</sup> R. Truchet, Bull. Soc. Chim., 5, 468 (1938). <sup>4</sup> Р. Ф. Хантер, Электронные теории в химии, стр. 23—24 (1937).  
<sup>5</sup> См. например Хюккель: Теоретические основы органической химии, т. 1, 412 (1935); F. Ephraim, Chem. Valenz- und Bindungslehre, Leipzig, S. 199 (1928); Kermack a. Robinson, Journ. Chem. Soc. Lond., 121, 437 (1922). <sup>6</sup> R. Robinson, Journ. Chem. Soc., 401 (1926); R. Robinson, Inst. Intern. de Chimie Solvay, IV Conseil, 423—489 (1931); R. Robinson, Ahrens-Samml. Ch. u. ch.-techn. Vorträge, № 14 (1932). <sup>7</sup> В. Eisterer, Ber., 71, 237 (1938). <sup>8</sup> P. Baumgarten, Ber., 70, 2500 (1937); 71, 2606 (1938). <sup>9</sup> N. Sidgwick, Journ. Chem. Soc., 125, 532, 2672 (1924); Trans. Faraday Soc., 19, 469 (1925). <sup>10</sup> См. например F. Ephraim (cit., 2), S. 178, 175; R. Hojendahl, Journ. Chem. Soc., 125, 1381 (1924). <sup>11</sup> Паулинг, Успехи химии, VII, 1312 (1938); М. Пестемер, Успехи химии, VI, 1243 (1937); М. Пестемер, Angew. Ch., 50, 343 (1937). <sup>12</sup> M. S. Dupont, Bull. Soc. Chim. (4), 49, 453 (1931); W. H. Mills, Journ. Soc. Chem. Ind., 51, 750 (1932).  
<sup>13</sup> Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc., 41, 1543 (1929); Lewis, Valence, 127 (1923); Sugden, The Parachor a. Valency, London (1930). <sup>14</sup> N. Sidgwick, Some Physical Properties of the Covalent Link in Chemistry (1933). <sup>15</sup> N. Sidgwick, Chem. Rev., 19, 183 (1936); Успехи химии, VI, № 6, 863 (1937). <sup>16</sup> Р. Виденгер, Органические красители, 19 (1936). <sup>17</sup> E. Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen (1938); ZS. f. Elektroch., 43, 752, 827 (1937).  
<sup>18</sup> F. Hund, ZS. Physik, 73, 1 (1931); 74, 429 (1932); 75, 565 (1933). <sup>19</sup> F. Arndt u. coll., Ber., 57, 1903 (1924); 62, 50 (1929); 63, 587, 2963 (1930); В. Eisterer ZS. phys., Ch. 31, 125 (1935); Ber., 69, 2393 (1936). <sup>20</sup> W. Ismailski, Halochromie vom Standpunkte des elektronischen Konkurrenzprinzips (1913); В. А. Измаильский, ЖРХО, 47, 100 (1915); 48, ч. II, 19 (1916); 50, 1, 168 (1918); 52, 304, 325 (1920).  
<sup>21</sup> W. König, Journ. prakt. Ch., (2), 112, 12, 15 (1926); ZS. angew. Ch., 615 (1928). <sup>22</sup> G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc., 38, 781 (1916); Valence a. the Structure of Atoms and Molekuls, 84 (1923).