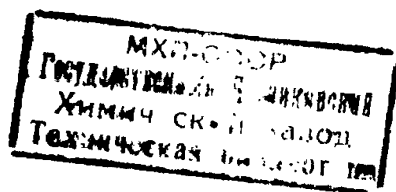


Ю. А. ЖДАНОВ

ГОМОЛОГИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



**ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1950**

ВВЕДЕНИЕ

Огромные успехи естественных наук являются отличительной чертой нашего времени. С каждым годом разрастается масса фактического материала, добытого естествознанием, возникают новые методы исследования, все более совершенствуется экспериментальная техника. Однако за успехами в области эксперимента не всегда во-время поспевает теоретическая мысль естествоиспытателей.

«Результаты, в которых обобщаются данные опыта, суть понятия», — указывал Энгельс *. Для органической химии важнейшими понятиями являются: ее предмет и метод; химическое строение, молекула, радикал, функция, химическая связь; гомология, изомерия; химическая реакция. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что до сего времени большинство из этих перечисленных понятий не определены достаточно четко, формулируются без учета новейших достижений науки. Часто приходится слышать определения, которые вряд ли могут укрепить авторитет науки и согласно которым, например, легче «почувствовать», нежели сформулировать, что такое органическая химия, гомология и т. д.

Основные вопросы, основные понятия органической химии должны быть исследованы с позиций марксистско-ленинской методологии.

Данная работа ставит своей целью рассмотреть понятие гомологии в органической химии. В явлении гомологии отразилась специфика соединений углерода, изучаемых органической химией. В свое время Менделеев указывал, что «понятие о гомологах имеет весьма большое значение для изучения органических соединений... Дать описание одного члена гомологического порядка, описать производные от него соединения — значит дать общий очерк для множества гомологов и их производных, дать систему для огромного ряда тел» **.

В основу изучения гомологии должны быть положены требования марксистской методологии: конкретность анализа, т. е. изучение фактов, проверка фактами любых выводов и

* К. Маркс, Ф. Энгельс, Соч., т. XIV, стр. 12.

** Д. И. Менделеев, Органическая химия, Соч., т. VIII, стр. 118.

соображений, историзм, т. е. исследование всех тех этапов, которые действительно прошло данное понятие.

Ленин, говоря об общественных отношениях, подчеркивал, что марксисты «критерий своей оценки этих отношений видят совсем не в абстрактных схемах и т. п. вздоре, а в верности и соответствии ее с действительностью»*. Это указание Ленина полностью применимо и к естественным наукам.

Развитие понятия в какой-либо науке может быть понято только на общем фоне истории этой науки. Поэтому, не ставя перед собой цели дать хотя бы краткий очерк истории органической химии, необходимо указать основные, важнейшие вехи ее развития.

Органическая химия, как и всякая другая наука, возникла и развилась из практической потребности человека. Употребление в повседневной жизни веществ органической природы, продуктов жизнедеятельности животных и растений дало толчок к их исследованию. Развитие производства в очень большой степени способствовало усилению интереса к органическим веществам, ставило практические задачи по их использованию и утилизации. Бурно растущая текстильная промышленность требовала новых красок, медицина — лекарственных препаратов, парфюмерная промышленность — новых пахучих веществ. Виноделие, мыловарение, сахароварение, переработка каменного угля и древесины поставляли науке обильный материал для исследования. Заморская торговля снабжала лаборатории неведомыми прежде органическими продуктами.

Познание органических соединений, раскрытие их свойств, установление состава и строения, нахождение путей синтеза было сложным и длительным процессом.

Изучение органических соединений началось с исследования их свойств и самых грубых особенностей состава. Говоря об этом этапе в истории химии, А. М. Бутлеров писал в своем «Введении к полному изучению органической химии», что первоначально «знакомство с органическими веществами было поверхностно и касалось преимущественно внешних свойств, между тем как их превращения и взаимные отношения оставались почти неизвестными... Вещества группировали тогда по местонахождению их в природе, по цвету, консистенции и т. п., делили их на летучие масла, смолы, красильные вещества и пр. Более близкое, но все еще не полное знакомство с химическими свойствами известной части органических соединений заставляло отличать кислоты, алкалоиды, средние (индифферентные) тела и делить первые на летучие и нелетучие, вторые — на бескислородные и содержащие кислород, третьи — на азотистые и безазотистые и т. д.»**.

* В. И. Ленин. Соч., т. 1, изд. 4-е, стр. 177.

** А. М. Бутлеров. Введение к полному изучению органической химии, СПб., 1887, стр. 76.

Это было время флогистонной теории, которая потерпела крах в результате открытия Ломоносовым закона сохранения вещества, широко примененного в работах Лавуазье. Отсюда начинается собственно развитие органической химии как науки. Новый мощный метод исследования — установление точного элементарного состава, количественных закономерностей органических соединений — надолго определил облик органической химии.

Копп в своей «Истории химии» пишет об этом периоде: «Новая эпоха, начало которой ознаменовалось крахом флогистонной теории и которую мы обозначаем как эпоху количественных исследований, охватывает время с последней четверти XVIII столетия по сегодняшний день (написано в 40-х годах прошлого столетия.— Ю. Ж.).»

Теперь качественная сторона явлений не может быть более единственным предметом объяснения, но принимаются в расчет также и количественные соотношения; и эти последние рассматриваются как решающие для определения пригодности той или иной теории; их открытие, установление внутри них закономерностей составляет главную цель исследования*.

Главнейшим орудием органической химии в это время является анализ. Еще Лавуазье определил химию своего времени как науку аналитическую. И это не случайно. Органический анализ, т. е. установление состава в результате полного разрушения сложных органических соединений под действием кислорода или других окислителей, основывался на последовательном применении того метода, которым пользовались химики этого периода для получения новых органических соединений: разрушение, упрощение сложных природных органических веществ.

Говоря о известных в то время химических превращениях, Жерар указывал: «Химик почти всегда производит эти интересные метаморфозы следующим образом: он подвергает сложные частицы, состоящие из большого числа атомов углерода, водорода и других горючих элементов, частичному разложению, имеющему целью удалить некоторое количество углерода, водорода и азота в виде воды, угольной кислоты и аммиака. Он таким образом упрощает углеродные частицы, разбивает их на две или более других частиц...

Без сомнения, химик может в небольшом числе случаев усложнять углеродистые частицы и соединять две или три из них для образования одной; но этот способ составления вновь редко удастся и далеко не так практичен, как обратный, где иногда сложную частицу разбивают на десять, двадцать, тридцать и более простейших частиц**.

* Н. Корр. *Geschichte der Chemie*, т. I, стр. 270.

** Ш. Жерар. Введение к изучению химии по унитарной системе, стр. 167, СПб., 1859.

Первой научной теорией в органической химии, которая была призвана систематизировать и осмыслить накопившийся опытный материал, была теория радикалов, созданная в результате работ Дюма, Либиха, Берцелиуса. Эта теория отражала одну из особенностей органических соединений — наличие в них сложного углеродистого радикала, неизменно переходящего из молекулы в молекулу при различных превращениях.

Однако теория радикалов, делая упор на исследовании той части органического соединения, которая остается неизменной в ходе химических реакций, вскоре оказалась в противоречии с экспериментом. Явления замещения в органических радикалах одних элементов другими с сохранением в общем и целом химического характера соединений привело химиков к мысли, что для органических веществ характерно не существование некоторых постоянных радикалов, а наличие нескольких характерных типов соединений. При явлениях замещения тип соединения может сохраниться; вместе с тем при других реакциях (например, превращение галоидалкилов в спирты) изменяется сам тип соединения.

Теория типов подчеркнула другую сторону того противоречивого единства, каким является органическое соединение, — его функциональную группу. В последовательной смене теории радикалов и теории типов сказалась общая закономерность первоначальных шагов научного познания: исследование порознь отдельных сторон присущего данному объекту противоречия.

Явления замещения оказались роковыми для первой теории химического сродства, развитой Берцелиусом. Электрохимическая теория Берцелиуса исходила из того, что образование химических молекул совершается в результате взаимного притяжения противоположно заряженных атомов или атомных групп. Однако, когда явления металепсии показали, что электрически разнородные, с точки зрения Берцелиуса, атомы замещают друг друга в соединениях... и при этом характер, тип соединений сохраняется, то электрохимическим представлениям был нанесен удар, и они надолго исчезли из обихода органической химии.

Жерар попытался устранить возникшие трудности, отказавшись от рассмотрения характера связи в органических соединениях, отказавшись также от взгляда на органические соединения как на сумму остатков, которые остаются неизменными при реакциях и как бы предсуществуют в молекулах веществ.

Жерар стремился рассматривать химическое соединение как нечто целое, единое. Отсюда название его теории — унитарная система. Характерным для этой системы является попытка построения всей органической химии на принципе со-

става, исходя из количественной характеристики соединений. «Для одного и того же тела, образующегося более чем через одну метаморфозу,— говорит Жерар,— химические реакции не указывают на частичное расположение или строение. Ими положительно узнаются только простые численные отношения между разнородными элементами» *. Заслуга Жерара состояла в том, что он пытался единым взглядом охватить всю органическую химию, представить ее в виде системы закономерных рядов и тем самым вскрыть процессы развития, усложнения органических соединений.

Однако вопрос о строении органических соединений, который отвел Жерар, требовал своего решения. Это решение было дано великим русским химиком А. М. Бутлеровым, создавшим теорию химического строения.

Бутлеров, стоя в основном на материалистической позиции, категорически отверг агностицизм Жерара, отрицавшего возможность проникновения в сущность органических соединений. Бутлеров показал, что органическая химия познает не только свойства соединений в реакциях, не только количественные характеристики веществ, но и строение самих молекул, характер взаимодействия атомов внутри органических соединений.

Теория химического строения открыла необозримые просторы для органического синтеза, для создания новых веществ, превратив тем самым органическую химию, по выражению Бертелло, в науку синтетическую.

Творец теории химического строения А. М. Бутлеров указал вместе с тем основные направления дальнейшего развития органической химии. Бутлеров утверждал, что его теория выражает не статическую, а динамическую зависимость атомов внутри молекул, он развивал мысль о взаимодействии всех атомов внутри данной молекулы, подчеркивая, что характер этого взаимодействия различен для атомов, соединенных непосредственно и связанных лишь косвенным путем. Бутлеров рассматривает химическую связь не как формальную черточку, а как особый вид движения вещества.

Современные представления о характере химической связи покоятся в сущности на взглядах Бутлерова. Они, однако, обогащены учением о роли электронов в осуществлении связи между атомами внутри органических соединений, обогащены представлениями современной физики. Исследуя природу и характер химической связи, органическая химия в настоящее время расширяет и углубляет свое знание закономерностей органических соединений.

Таковы основные вехи развития органической химии, учитывая которые необходимо при анализе понятия гомологии.

* Ш. Жерар. Введение к изучению химии по унитарной системе, стр. 31.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ГОМОЛОГИИ

«Задача материалистов — правильно и точно изобразить действительный исторический процесс» *. Исходя из этого указания Ленина, следует рассмотреть фактическую историю открытия гомологии в органической химии.

В химической литературе распространено мнение, согласно которому открытие гомологии датируется 1842 г., когда Шиль опубликовал в Либиховских Анналах результаты своих наблюдений над свойствами и составом ряда спиртов. Однако представление о гомологии не возникло столь внезапно, а явилось результатом целого периода в развитии химии, было подготовлено длительными наблюдениями над свойствами органических соединений.

Еще на заре органической химии исследователи установили аналогию в свойствах некоторых групп органических соединений, нащупали их качественное единство. Так была открыта группа органических кислот, группа спиртов. При этом ученые не шли дальше установления аналогии, сходства некоторых соединений. Длительное время (до возникновения точного количественного анализа) полагали, что группа подобных аналогичных веществ является в действительности одним веществом, лишь в разной степени загрязненным. Так, все кислоты считали нечистой уксусной кислотой, что сохранилось до сегодняшнего дня в самом названии кислоты (acetum — уксус, acidum — кислота).

Аналитические исследования выявили существование индивидуальных, различных по составу, но аналогичных по свойствам органических веществ. Однако единство этих аналогичных соединений воспринималось лишь в самой общей, качественной форме; закономерное изменение их состава еще не было обнаружено, хотя органическая химия к этому времени (30-е годы прошлого столетия) уже владела методом точного количественного исследования состава веществ.

* В. И. Ленин. Соч., т. 1, изд. 4-е, стр. 147.

Поскольку первым открытым гомологическим рядом был ряд спиртов, то проследить этапы развития понятия гомологии необходимо именно на примере данного класса соединений.

С древнейших времен человечеству известен представитель этого класса — винный спирт, образующийся в результате процессов брожения содержащих сахар веществ. В продуктах сухой перегонки дерева было обнаружено вещество, названное древесным спиртом и по своим свойствам напоминавшее винный спирт. Однако химики долго не могли прийти к выводу, является ли древесный спирт индивидуальным веществом или загрязненным винным спиртом.

Существование древесного спирта как индивидуального соединения было точно доказано работами Дюма и Пелиго, которые в 1835 г. опубликовали результаты своих исследований. Характерной чертой этих работ явилось то, что авторы исследовали свойства вновь открытого соединения в сопоставлении с хорошо известным винным спиртом. Они сравнивают физические свойства обоих спиртов, характер горения, растворимость в них различных веществ, реакции с металлическим калием и натрием, продукты хлорирования. Они устанавливают, что продукт перегонки метилового спирта с серной кислотой (диметиловый эфир) соответствует по способу образования и свойствам диэтиловому эфиру, а продукт взаимодействия с хлористым водородом (хлористый метил) аналогичен хлористому этилу.

Указав, что древесный спирт имели в своих руках предшествующие исследователи, авторы заканчивают свою работу следующими словами: «Одни сопоставляли его с винным спиртом, другие — с эфирами или эфирными маслами, но никто не видел в нем нового спирта, образованного по образцу обычного спирта, хотя и с помощью нового радикала. Никто не смог установить, что между этим веществом и алкоголем существуют такие же отношения, как между натрием и калием в неорганической химии, а именно эта основа нашей работы и кажется нам действительно новым» *.

Открытие и исследование свойств вещества, раскрытие качественной определенности является первым необходимым условием для причисления его к тому или иному классу соединений. Если изучение свойств не проведено, то само по себе установление состава соединения еще не дает достаточного критерия для его характеристики и причисления к тому или иному классу. Это обстоятельство сказалось при открытии другого представителя класса спиртов — амилового спирта. В том же 1835 году Дюма опубликовал работу «О составе масла, выделяемого из картофельной водки». Свойства этого

* J. Dumas, E. Peligot. Ueber den Holzgeist, Ann. d., Ch., т. 15, 1, 1835, стр. 58.

вещества еще не были изучены, и одно лишь установление его состава не позволило Дюма причислить его к тому или иному классу соединений. «Оно так составлено из углерода, водорода и кислорода,— пишет Дюма,— что можно было бы предположить некоторую связь между ним, алкоголем и эфирными телами. Это вероятнее и проще, нежели рассматривать его как вещество, аналогичное камфоре и эфирным маслам». После ряда сомнений, Дюма, определив лишь элементарную формулу и плотность пара соединения, склоняется к неверному выводу, утверждая, что аналитические определения «оправдывают отнесение этого масла к ряду камфоры» *.

Ошибку Дюма обнаружил и устранил Кагур, который исследовал свойства сивушного масла и его производных (амилен, бромистый и иодистый амил, сернокислые эфиры). В 1839 г., обобщая результаты своих исследований, Кагур писал в статье «О картофельном сивушном масле и его соединениях»: «Я получил результаты, которые подтвердили мои предположения и заставили меня рассматривать в настоящее время его (масло.— Ю. Ж.) как алкоголь, изоморфный с обычным и принадлежащий к интересному ряду, включающему в себя винный спирт, древесный спирт и эталь» **. (Эталь — вещество, выделенное Шеврелем из китового жира. Дюма и Пелиго установили спиртовую природу этого вещества в 1836 г.).

Так в результате целого ряда исследований химики пришли к установлению класса родственных соединений, аналогичных по свойствам, но различающихся по составу. Естествоиспытатели обнаружили также другие классы аналогичных веществ: группу органических кислот, группу углеводов и т. п.

Дюма и Стас в 1840 г. в своей работе «О химических типах» определили значение подобных химических аналогов: «Аналогия, которая существует между такими, например, соединениями, как $C_{20}H_{32}$, $H_2Cl_2—C_4H_8$, $H_2Cl_2—C_2H_4$, H_2Cl_2 , становится теснее, чем когда бы то ни было, когда видишь, что действие одного и того же вещества на эти три продукта варьирует лишь в незначительной степени. Действительно, известно, что первое разлагается щелочами с выделением $C_{20}H_{32}$ и вновь образуется из полученного продукта прямо при действии соляной кислоты; далее известно, что второе еще легче разлагается щелочами с выделением C_4H_8 , но не может быть получено обратно прямым путем; наконец, третье не может быть получено прямым путем и не разлагается щелочами с образованием C_2H_4 ». Далее авторы замечают: «Мы хотели лишь показать, как одна и та же реакция видоизме-

* App. d. Ch., т. 13, 1835, стр. 82.

** App. d. Ch., т. 30, 1839.

няется, когда ее применяют к одному или многим, без сомнения, очень аналогичным телам, между которыми, однако, существуют не меньшие различия, нежели те, которые наблюдаются между родственными металлами» *.

Исследование свойств органических веществ привело к установлению рядов качественно близких аналогичных тел. Однако качественная характеристика не была достаточной для открытия гомологии. Учет только качественной стороны, только близости свойств часто приводил химиков к ошибочным заключениям. В результате в единый ряд спиртов были включены как одноатомные, так и многоатомные спирты (глицерин). Не проводилось различия между одноосновными и двухосновными кислотами. Следовательно, до исследований Либиха, установившего существование многоосновных органических кислот, невозможно было выделить ряда одноосновных жирных кислот из всего многообразия известных в то время органических кислот.

Для открытия гомологических рядов недостаточно было изучения одних лишь свойств аналогичных соединений. Задача состояла в том, чтобы исследовать их состав и вскрыть количественные закономерности.

Открытие рядов аналогичных веществ дало толчок количественным исследованиям свойств этих веществ. Не исключено, что мысль Дюма о том, что метильные и этильные производные относятся друг к другу как соединения аналогичных металлов — натрия и калия, дала толчок работам Коппа, который до того занимался исследованием сравнения свойств неорганических соединений.

В 1841 г. Герман Копп предпринял исследование физических свойств органических веществ. Результатом этого исследования явилась работа «О предопределенности некоторых физических свойств во многих рядах органических соединений», опубликованная в начале 1842 г. в *Анналах химии* **.

Копп задался целью сопоставить физические свойства производных ряда этилового спирта с открытыми Дюма и Пелиго производными метилового спирта. Он сравнивал удельные веса и атомные объемы свободных кислот, их метиловых и этиловых эфиров. В результате Копп пришел к следующему заключению: «Если известен удельный вес одного из следующих соединений какой-либо кислоты (обозначим гипотетическую безводную кислоту через A): $A + H_2O$, $A + AeO$, $A + MeO$ (где Ae — этил, Me — метил. — Ю. Ж.), то могут быть найдены плотности обоих других соединений».

В трех своих законах Копп установил аддитивность атомных объемов у исследованных рядов соединений:

* Ann. d. Ch., т. 35, 1840, стр. 170—171.

** H. Kopp. Ann. d. Ch., т. 41, 1842, стр. 79.

«I. В общей форме атомный объем гидрата кислоты ($A + H_2O$) на 534 меньше атомного объема соответствующего этильного производного ($A + AeO$)».

«II. Атомный объем гидрата кислоты в общем случае на 300 меньше атомного объема соответствующего метильного производного».

Отсюда: «III. Атомный объем каждого этильного соединения на 234 больше атомного объема соответствующего метильного соединения».

Эту закономерность Копп подтвердил исследованием спиртов, сульфидов, иодидов, сложных эфиров кислот. На основании своих наблюдений Копп формулировал следующий общий вывод: «Три закона, которые я здесь изложил, обнимают уже большое число соединений органической химии, но закономерность, которая здесь проявляется в отношении удельных весов, не ограничивается только этими веществами. Всюду, где дело идет об аналогичных соединениях, о замещениях, действуют подобные законы».

Одновременно Копп занимается определением температуры кипения многочисленных веществ и устанавливает: «В равной мере точка кипения аналогичных соединений кажется подчиненной подобным же законам». Копп определяет температуры кипения самих спиртов и их производных: иодистых алкилов, меркаптанов, сложных эфиров щавелевой, бензойной, уксусной кислот и приходит к выводу: «Температура кипения этильного соединения при среднем стоянии барометра лежит на 18° выше температуры кипения соответствующего метильного соединения».

Следовательно, Копп, изучая количественную сторону свойств аналогичных, как он выражается, веществ, близко подошел к установлению понятия о количественной гомологической разнице в свойствах соединений. Однако при этом он еще не обнаружил закономерности в изменении состава гомологических тел, так как исследовал производные только двух спиртов.

Эту задачу решил Шиль, который, обобщив итоги предшествующих работ, в конце 1842 г. опубликовал свои «Замечания об органических радикалах». В этой статье он пишет: «Радикалы веществ, которых принято называть алкоголями, не только образуют простой закономерный ряд, но в свойствах этих веществ может быть указана соответствующая закономерность».

Если углеводородное соединение $C_{\dots}H_2$, где H обозначает эквивалент водорода *, обозначить через R, то

R_1 H = метил
 R_2 H = этил

* Шиль принимает атомный вес углерода равным 6.

R_3H = глицерил

R_4H = ?

R_5H = амил

$R_{16}H$ = цетил

$R_{24}H$ = церозил

Если сравнить точки кипения оксигидратов радикалов до амила, т. е. у соединений, которые еще летучи, то представляется очевидным, что с каждым R точка кипения возрастает на 18° ; а именно, точка кипения

для гидроокиси метила 60°

„ гидроокиси этила $78,4^\circ$

„ гидроокиси амила $132^\circ = 78^\circ + 3 \cdot 18^\circ$.

Шиль заканчивает статью следующими словами: «Несомненно, в органической химии могут быть построены другие ряды, подобные вышеуказанным» *.

Заслуга Шилья состоит в том, что он построил ряд аналогичных веществ, исходя из их состава. Тем самым оказалась открытой как закономерность изменения состава в таком ряду, так и закономерность изменения свойств соединений в зависимости от изменения состава. Шиль также показал, что при построении такого ряда состав меняется на некоторую постоянную величину, и тем самым впервые установил гомологическую разницу для одного класса соединений.

Шиль не до конца выдержал принцип состава. В его ряд попал глицерин, который по своему составу резко отличается от других спиртов, так как имеет три атома кислорода. Это объясняется тем, что Шиль сравнивает только углеводородные радикалы и не учитывает количества других атомов в соединении.

Работа Шилья является важнейшим шагом к установлению количественной закономерности гомологических тел. Его заключительная мысль о наличии других подобных рядов была вскоре подтверждена работами Дюма над жирными кислотами. Качественная близость таких органических кислот, как муравьиная, уксусная, масляная, валериановая, была давно установлена. Работы Шевреля над жирами и маслами привели к открытию группы высших жирных кислот. Опираясь на этот фактический материал, Дюма в 1843 г. опубликовал статью «Закон состава важнейших жирных кислот» **. В этой статье Дюма пишет: «Если исходить из столь хорошо исследованной Шеврелем маргариновой кислоты $C_{34}H_{68}O_4$ и объединить углерод и водород в одинаковые эквиваленты C_2H_4 , то можно получить ряд из 17 кислот, из которых по меньшей мере 9 хорошо известны. Этот ряд включает важнейшие жирные кис-

* Ann. d. Ch., т. 43, 1842, стр. 117.

** J. Dumas. Ann. d. Ch., т. 45, 1843, стр. 330.

лоты; он совершенно непредвиденными нитями связывает маргариновую кислоту с, казалось бы, крайне ей далекой муравьиной кислотой».

Следует подчеркнуть мысль Дюма, что найденный им ряд выражает некоторый тип связи веществ в природе. Дюма предполагает, что эта «лестница не заканчивается маргариновой кислотой». Более того, он призывает не только пополнить указанный им ряд кислот, но и исследовать и составлять аналогичные ряды спиртов, эфиров, углеводов.

Дюма, в отличие от Шилля, дает в качестве меры перехода от одного члена ряда к другому выражение C_2H_4 . К его мнению в 1844 г. присоединяется Копп, который пишет: «Мне кажется доказанным наличие постоянной разницы в температурах кипения, составляющей 19° , для таких аналогичных соединений, формулы которых различаются на C_2H_4 » *.

Итак, к началу 40-х годов прошлого столетия химики установили существование среди органических соединений некоторых закономерных рядов, члены которых имеют одну и ту же химическую функцию, но обнаруживают правильное различие в составе, которое проявляется в закономерном изменении свойств этих соединений. Количественная разница в составе рядов еще не была точно установлена, так как не были известны правильные атомные веса.

Следующий этап познания гомологии связан с именем Жерара.

В 1844 г. в Париже вышел первый том «Очерков органической химии» ** Жерара. В этом труде Жерар стремился построить всеобъемлющую систему органической химии, дать полную классификацию органических веществ. Необходимость создания такой системы диктовалась обилием накопленного фактического материала, стремлением охватить единым взглядом весь разнохарактерный материал молодой науки, вскрыть общие закономерности органических соединений.

Аналогичная работа велась естествоиспытателями того времени в самых различных областях науки и особенно интенсивно — в биологии. Во Франции Жоффруа Сент-Илер выдвинул мысль о единстве плана строения всех животных организмов, единстве организации животного мира.

В работах Сент-Илера зародилась развитая далее Оуэном мысль о различии аналогичных и гомологичных органов животных. Аналогичные органы (крыло птицы, крыло бабочки) выражают лишь внешнее сходство, лишь единство функции. Гомологичные органы (лапы собаки, лапы тюленя, крылья летучей мыши), несмотря на внешнее различие и различие

* J. Dumas. Ann., d. Ch., т. 50, 1844, стр. 133.

** Ch. Gerhardt. Précis de Chimie organique 1844.

функций, имеют глубокую внутреннюю связь, обусловленную единством происхождения.

Жерар испытал на себе сильное влияние взглядов Сент-Илера. Это сказалось как на всей системе Жерара в целом, так, в частности, и на том обстоятельстве, что понятие гомологии было перенесено из области биологических наук в органическую химию.

Система Жерара отражает особенности органической химии того времени. В ее основе лежит принцип подразделения всех соединений по составу. «Надо, чтобы условия были достаточно простыми и точными, чтобы каждый химик, зная только состав и эквивалент какого-либо вещества, мог определить место, которое оно должно занять» *, — пишет Жерар.

«Лестница сгорания» (*échelle de combustion*), которую он построил для классификации органических соединений, отражает основной метод получения органических соединений, широко применявшийся в то время, — метод дробления, разрушения молекул сложных веществ путем окисления кислородом воздуха, воздействия других активных реагентов (азотная и серная кислоты, едкая щелочь), применения высокой температуры.

Этот способ получения органических соединений, по существу своему аналитический, сказался и в том, что Жерар построил свою систему, начиная с более сложных соединений и переходя к более простым. Такое «перевернутое» положение классификации Жерара вполне отразило состояние органической химии того периода, ее методы исследования и способы получения новых веществ.

Жерар составил свою «лестницу сгорания», положив в ее основу изменение двух величин: числа углеродных атомов и числа водородных атомов. Все соединения, обладающие одинаковым числом углеродных атомов, образуют одну ступень лестницы или одно семейство. Семейство подразделяется на роды, в зависимости от количества атомов кислорода в молекуле вещества. Роды подразделяются на виды. Так, например, первое семейство охватывает род метана (формена, как его называет Жерар), куда входят виды: сам метан, хлористый метил, хлористый метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод и все другие галоидные производные метана; род $R^{+2}O$ включает в себя метиловый спирт, метилат калия, метиловый эфир азотной кислоты, меркаптан.

Бросается в глаза, как широко Жерар пользуется терминами, заимствованными из биологии. (Впервые такую «биологическую» классификацию в применении к органической химии предложил Дюма).

* Там же, т. I, стр. 23.

Понятие гомологии занимает важное место в системе Жерара. Он рассматривает гомологию как некоторый тип связи органических веществ: «Мы называем гомологами те вещества, которые имеют одинаковые химические свойства и состав которых характеризуется некоторой аналогией пропорций входящих в них элементов» *.

Заслугой Жерара является точное определение гомологической разницы. Он установил правильную гомологическую разницу, равную CH_2 . Здесь сказались результаты работ Жерара над установлением точных эквивалентных весов. Определение, как выражается Жерар, «нормального» соотношения углерода и водорода явилось крупным шагом вперед по пути установления сущности гомологии, так как исправляло ранее предложенные значения для гомологической разницы (C_2H_2 — Шиль, C_2H_4 — Дюма).

Во «Введении к изучению химии по унитарной системе» Жерар следующим образом формулирует понятие гомологии: «Существуют углеродистые соединения, выполняющие те же химические отправления, следующие тем же законам метаморфоз и содержащие то же самое количество элементов водорода, кислорода, хлора, азота и т. д., увеличенных или уменьшенных на $n\text{CH}_2$. Я называю их гомологическими телами».

Два или несколько гомологических тел, изменяясь при действии того же самого агента, дают новые гомологические между собой тела».

Жерар далек от того, чтобы представлять себе группу CH_2 как группировку атомов, некоторым образом существующую внутри химических тел. Это вытекает из общих представлений Жерара, согласно которым невозможно познать внутреннюю структуру тел: «Не зная законов, которые управляют равновесием химических тел, мы не можем решать вопрос об их внутреннем строении» **. По Жерару, химические формулы отображают лишь реакции веществ и ничего не говорят об их строении.

Роль гомологии в построении системы органических соединений особенно возрастает в более поздних работах Жерара.

Если в первом томе «Очерков» проводится принцип состава (например, все углеводороды рассматриваются вместе: и метан, и этилен, и бензол и т. д.), то уже в конце второго тома этой работы Жерар посвящает теории гомологии специальную главу, где устанавливает новую классификацию органических соединений, построенную на основе гомологических рядов. Он располагает все соединения по гомологическим

* Там же, стр. 25.

** Там же, стр. 9.

рядам. Шиль установил ряд спиртов, Дюма — ряд кислот, а Жерар уже составил полтора ста серий, не смущаясь тем, что во многих из них известно лишь по одному-двум представителям.

Заслуга Жерара заключается, однако, не только в установлении гомологии как принципа классификации. Жерар открыл гомологию как общее свойство органических соединений как некоторую закономерность, объективную связь, пронизывающую весь многообразный конкретный материал органической химии. Этот принципиально новый подход к явлению рядовой гомологической закономерности можно считать одним из самых существенных вкладов Жерара в теорию органической химии.

Жерар использовал гомологическую закономерность для создания широких прогнозов относительно свойств неизвестных членов рядов: «Достаточно знать состав, свойства и способ образования какого-либо вещества, полученного из винного или древесного спирта или всякого аналогичного соединения, для того чтобы определить состав, свойства и способ образования всех веществ, сходных с первым» *.

«Известно, например, большое количество кислот, содержащих два эквивалента кислорода, как-то уксусная или муравьиная, и заключающих в себе углерод и кислород в отношении 1 : 2. Таковы кислоты масляная, капроновая, каприновая, маргаритовая, стеариновая и др. Возможно, что каждой из них соответствуют вещества, подобные алкоголю или винному спирту, этилсерной кислоте и т. д.; но эти продукты еще не были получены, так как в настоящее время неизвестны способы, с помощью которых можно было бы превратить уксусную кислоту, являющуюся продуктом окисления алкоголя, в алкоголь» **.

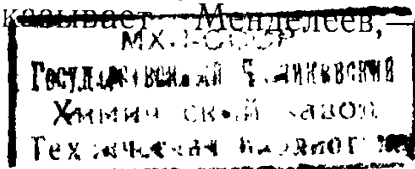
В конце второго тома, где вопросы гомологии получили более полное разрешение, Жерар поставил задачу — «найти гомологические серии, т. е. группы тел, связанных между собой таким образом, что можно, зная состав, химические функции и превращения одного вещества, взятого в подобной группе, предвидеть состав, химические функции и превращения всякого другого вещества, входящего в состав той же группы» ***.

Исключительное значение гомологии, подчеркнутое Жераром, заключается в том, что она позволила предсказать существование до тех пор неизвестных соединений, установить пути их синтеза и определить в общих чертах свойства. «Каждый естественный закон, — указывает Менделеев, — только

* Там же, стр. 24.

** Там же, стр. 25.

*** Там же, т. II, стр. 490.



тогда имеет научное значение, если он, так сказать, позволяет делать практические выводы, т. е. такие логические следствия, которые объясняют еще не объясненное, дают указания на до тех пор неизвестные явления, и особенно, когда закон позволяет делать предсказания, доступные опытной проверке» *. Закон гомологических рядов явился именно таким законом. Дав все основные понятия, связанные с гомологией, в своих «Очерках», Жерар расширил и последовательно развил этот закон в другом труде: «Руководство по органической химии». Здесь он так иллюстрирует свой метод классификации органических веществ: «Разложите на столе колоду карт так, чтобы первый вертикальный ряд состоял из всех карт одной масти, а параллельные второй и т. д. вертикальные ряды — из таких же карт, но другой масти. Карты одной масти, но разного достоинства, уложенные в вертикальной колонне, образуют ряд неодинаковых тел (гетерологические ряды); карты разной масти, но одинакового достоинства, находящиеся в одной горизонтальной линии, образуют ряд подобных тел, но принадлежащих к различным родам (гомологичные ряды). Этот простой пример является картиной химической классификации. Если какая-либо карта отсутствует в колоде, то ее место все же вполне определенно указано, и всякий, даже не видя этой карты, может себе отчетливо представить ее. То же самое имеет место в органической химии» **.

Однако уже во времена Жерара обнаружилась недостаточность его системы. Камнем преткновения оказалось явление изомерии органических соединений. Жерар сам отмечал: «Бывает иногда, что некоторые вещества имеют необходимые соотношения горючих элементов (Жерар подразумевает углерод и водород.— Ю. Ж.) для того, чтобы быть гомологами, однако их нельзя причислить к гомологам. Это объясняется особой группировкой элементов, относительно чего наука еще не имеет достаточных сведений» ***. В качестве примера Жерар указал на то, что простые эфиры не являются гомологами спиртов, хотя и входят по составу в общий с ними ряд.

Открытие изомерных веществ, которые не могли быть объяснены системой Жерара, привело его к явным ошибкам.

Так, в единый гомологический ряд сложных эфиров Жерар поместил как метиловые, так и этиловые эфиры жирных кислот, лишь бы они соответствовали закону возрастания состава на CH_2 . В одной гомологической серии оказались столь различные вещества, как ацетальдегид и ментол, бензальдегид и холестерин. Основываясь на способе получения простых эфи-

* Д. И. Менделеев. Сборник «Периодический закон». М.—Л., 1926, стр. 88.

** Цитируется по книге Э. Гьельт. История органической химии. Харьков, 1937, стр. 102—103.

*** Précis de chimie organique, т. I, стр. 33.

ров из соответствующих спиртов при действии водоотнимающих средств, Жерар отрицал возможность существования простых эфиров с нечетным числом углеродных атомов.

Многочисленные и все более учащавшиеся случаи нахождения изомерных веществ вызвали крах системы Жерара и привели к созданию теории химического строения.

Однако среди того положительного, что сохранилось в современной химии от взглядов Жерара, незыблемым остается представление о гомологии как о всеохватывающей связи органических соединений, одной из важнейших форм развития, усложнения вещества, одной из наиболее широких и важных закономерностей химии.

Ряд новых идей в теорию гомологии внес Менделеев в своей «Органической химии», вышедшей в 1861 г. Этот свой труд Менделеев создал, разделяя в общем и целом взгляды Жерара. Менделеев считал, что «удельный вес тел, отношение их к теплоте, сцепление, коэффициент сжатия (или упругости), подвижность жидкостей, кристаллическая форма, световые отношения и многие другие свойства тел должны находиться в более или менее прямом взаимном отношении и зависеть от веса частиц и состава их» * (разрядка моя. — Ю. Ж.). Как видно, Менделеев, подобно Жерару, кладет в основу изучения вещества вес и состав молекул.

Однако обнаружение изомерии заставило его искать новый критерий гомологии. Так, на стр. 160 он пишет: «Хотя три вышеназванные кислоты: сорбиновая, камфиновая и льняная, судя по составу, принадлежат к одному гомологическому порядку, но мы не можем ручаться в том, что они суть истинные гомологи, потому что их реакции еще или вовсе не исследованы, или очень мало, а истинные гомологи определяются главным образом потому, что при реакциях дают вновь гомологические соединения, как мы это видели на жирных кислотах. С другой стороны, весьма часто существуют два параллельных гомологических порядка, члены которых изомерны между собой» **.

Исходя из этих соображений, Менделеев следующим образом сформулировал определение гомологии: «Гомологи имеют одинаковое химическое отправление, дают одинаковые типические реакции, и продукты этих реакций суть тоже гомологи. При этом сходстве в свойствах гомологи имеют различие в составе на CH_2 или на $n\text{CH}_2$...

Чтобы дать понятие о гомологах приведем пример:

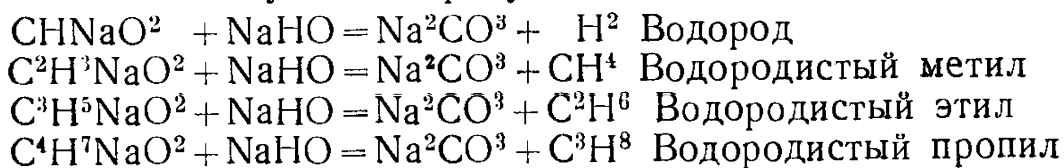
Кислоты муравейная	$\text{C}^1\text{H}^2\text{O}^2$
уксусная	$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$
пропионовая	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$

* Д. И. Менделеев. Органическая химия, 1861, стр. 70.

** Там же, стр. 160.

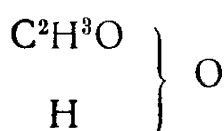
масляная $C^4H^8O^2$
валериановая $C^5H^{10}O^2$ и т. д.

суть гомологи. Все они одноосновные, летучи, все при нагревании с избытком щелочей дают углекислую щелочь и гомологические между собой продукты:

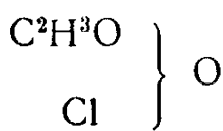


Продукты их типических реакций отличаются таким сходством, что строение всех гомологов должно считать одинаковым. Все различие состава зависит, значит, от различия в составе радикалов» *.

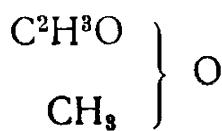
Важно подчеркнуть, что Менделеев говорит здесь уже об одинаковом строении всех гомологов одного ряда. Следовательно, точка зрения Менделеева оставила далеко позади взгляды Жерара. Менделеев стремится рассмотреть гомологию с позиций теории замещения. Он пишет: «Есть поводы изъяснять взаимное отношение гомологов замещением водорода в их радикале одноосновным радикалом спиртов, например, метилом CH_3 . Отношение в составе гомологов точно выражается этим предположением $CH_3-H=CH_2$. При этом замещении, как и при других металептических замещениях, свойства продукта близки свойствам первоначального соединения. Параллелизм обоих замещений виден и из того, что в кислоте возможно заместить сочетательный водород метилом или хлором,— получится среднее тело.



уксусная
кислота

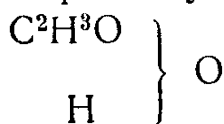


хлорноуксусный
ангидрид

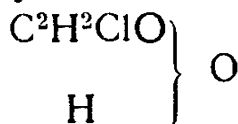


уксусный
метил

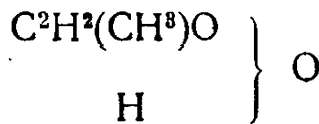
Заместивши же водород радикала, получим кислоту, изомерную среднему продукту



уксусная
кислота



хлоруксусная
кислота



пропионовая
кислота***

Менделеев считает, что возможно открытие прямого металептического замещения водорода на метил.

Во взглядах Менделеева на гомологию как на процесс металептического замещения водорода группой CH_3 отразилось

* Там же, стр. 38, 39.

** Там же, стр. 40—41.

то обстоятельство, что явления металеписи широко изучались и использовались для синтеза химиками того времени. Менделеев стремился открыть непосредственный механизм перехода от низших гомологов к высшим и сделал прогноз, который в настоящее время блестяще оправдался: сейчас известны способы прямого получения некоторых гомологов путем замены водорода на алкильный радикал, например, при алкилировании ароматических соединений.

Важный шаг по пути уяснения сущности гомологии был сделан в области физико-химических исследований.

Еще в 1844 г., когда Жерар впервые сформулировал понятие гомологии, Копп, продолжавший свои работы над физическими свойствами органических веществ, пришел к следующему выводу: «Все этильные соединения содержат в своем составе на группу C_2H_2 больше, чем соответствующие метильные соединения. Этой разнице в составе C_2H_2 соответствует разница в удельном объеме, присущем этому комплексу элементов, разница эта постоянна»*. Этот вывод, подкрепленный исследованием значительно большего числа соединений и рядов, Копп подтвердил через 10 лет в работе «Об удельных объемах жидких соединений».

Однако работы Коппа долгое время не были использованы. Копп буквально натолкнулся на группу CH_2 как физическую основу, объясняющую закономерное изменение состава в гомологических рядах, выделил для нее определенный объем пространства, однако понадобился длинный ряд исследований в органической химии, прежде чем было понято значение работ Коппа.

Кекуле в своем мемуаре «О конституции и метаморфозах химических соединений и о химической природе углерода», опубликованном в 1858 г., замечает, что работы Коппа заставляют приписывать химическим формулам «иное значение, нежели то, которое они, собственно (по Жерару и т. д.), имеют; вместо того чтобы рассматривать их как выражение известных отношений при метаморфозах, их считают выражением группировки атомов в существующих соединениях, ...замечательные работы Коппа быть может дадут здесь руководящие отправные точки»**.

Сам Кекуле не сумел воспользоваться этими отправными точками. Он критиковал теорию Жерара, правильно подчеркивая ее основной недостаток: «все воззрение в целом представляет собою не что иное как сравнение различных соединений по их составу; но это отнюдь не теория, которая объясняла бы нам сам состав»***.

* Ann. d. Ch., т. 50 (1844), стр. 75.

** Ann. d. Ch., т. 106 (1858), стр. 147.

*** A. Kekulé. Lehrbuch der organischen Chemie, 1861, стр. 118.

Однако Кекуле оставался сторонником жераровского агностицизма, согласно которому мы не можем познать сущность органического соединения, зная из химических реакций лишь «прошрое» или «будущее» вещества, не в состоянии познать его «настоящее». Для Кекуле формула органического соединения не могла характеризовать его внутреннее устройство. Поэтому он писал: «Какую из разных рациональных формул употребляют в том или ином определенном случае — это вопрос целесообразности. Правомерность предположения различных рациональных формул для одного и того же вещества не может быть оспариваема с точки зрения выдвинутых соображений. При этом, конечно, следует иметь в виду, что рациональные формулы являются только формулами превращения, а не формулами строения; что они являются не чем иным, как выражением метаморфозы тел и сравнением различных веществ между собой; что они ни в коем случае не выражают конституции, т. е. расположения атомов в существующем соединении» *.

В свете этих высказываний можно понять истинное значение работ Кекуле. Его несомненная заслуга состоит в установлении 4-валентности углеродного атома. Как следствие этого обстоятельства возникло учение о способности углеродных атомов образовывать цепи: «Для веществ, содержащих несколько атомов углерода, следует предположить, что часть атомов удерживается в соединении по меньшей мере также при помощи сродства углерода и что сами атомы углерода соединяются между собой, причем естественно, что часть сродства одного атома связана с равной по величине частью сродства другого» **.

Отсюда Кекуле легко выводит математический закон гомологических рядов: «Если таким образом связывается более двух углеродных атомов, то с каждым дальнейшим присоединяющимся углеродом основность углеродной группы возрастает на две единицы. Число атомов водорода (химических единиц), связанных с n атомами углерода, которые располагаются один возле другого указанным образом, выражается, следовательно, в такой форме:

$$n(4-2) + 2 = 2n + 2 \text{ »}.$$

И далее: «Рассматривая гомологичные тела, приходят к выводу, что атомы углерода в них (все равно, сколько бы их ни содержалось в одной молекуле) располагаются один возле другого подобным образом, по одному и тому же закону симметрии» ***.

* Там же, стр. 157.

** Ann. d. Ch., т. 106 (1858), стр. 154.

*** Там же, стр. 156.

Мысль Кекуле о соединении атомов углерода в цепи играет существенную роль в истории гомологии. Однако следует помнить, что для Кекуле представление о 4-валентности углерода и о соединении атомов углерода в цепи являются лишь удобными способами описания известного опытного материала, а не проникновением в сущность органических соединений. Характерно, что, изложив свои взгляды, Кекуле указывал: «В заключение я должен подчеркнуть, что я сам придаю подобного рода взглядам лишь второстепенное значение» *.

Творцом современной теории химического строения в органической химии, а следовательно, и нового представления о гомологии является гениальный русский ученый А. М. Бутлеров. Марковников в своих «Воспоминаниях о Бутлерове» писал: «Появление теории ароматических соединений Кекуле несколько ранее немецкого перевода книги Бутлерова дает повод некоторым думать, что родоначальником теории строения был Кекуле. Но проследив внимательно ход развития этой теории, нельзя признать такой взгляд строго правильным. Кекуле, а в особенности Купер, действительно дали первое объяснение атомности углерода и накопления его в сложных частицах, но от этого еще далеко до теории, обнимающей не только углеродистые вещества, но все вообще химические соединения, и мы действительно уже видели, что сам Кекуле придавал первоначально своим соображениям лишь второстепенное значение. Заслуга Бутлерова в том-то и состоит, что он понял истинное значение этой гипотезы и развил ее в целую стройную систему» **.

Бутлеров исходил из того, что атомы и молекулы, с которыми имеет дело химия, являются не одними лишь знаками для описания результатов анализа, а объективно существующей реальностью, которую мы познаем нашими методами исследования. Весь фактический материал науки, указывает Бутлеров, дает нам «не только право, но и обязанность говорить о наших частицах, атомах со всеми их отношениями, как о существующих на деле, и сохранить при этом уверенность, что суждения наши вовсе не будут отвлечениями без реальной подкладки. Напротив, мы смело можем утверждать, что они сохраняют известное отношение к тому, что действительно существует в объективном мире и познается нами обычным путем наблюдения, опыта и мышления» ***.

Бутлеров отвергал агностицизм Жерара и его последователей, для которых органическое соединение было лишь суммой реакций, т. е. суммой свойств, проявлений. Бутлеров требовал проникновения в глубь органического соединения, раскрытия

* Там же, стр. 159.

** ЖРФХО, т. 19 (1887), стр. 89.

*** А. М. Бутлеров. Химическое строение и теория замещения, СПб., 1885, стр. 6.

его сущности, которая объяснила бы нам свойства данного соединения. Он призывал основать наши понятия о химической конституции веществ на идеях атомности и химического строения и откинуть типические взгляды.

Если сторонники типических взглядов приписывали одному и тому же соединению несколько формул, в зависимости от химических реакций, в которых это соединение участвует или образуется, то, согласно теории химического строения, возможна лишь одна формула для данного химического соединения. Для каждого вещества, подчеркивал Бутлеров, возможна лишь одна рациональная формула, и когда сделаются известными общие законы зависимости химических свойств тел от их химического строения, то подобная формула будет выражением всех этих свойств.

К этому выводу Бутлерова привело изучение явления изомерии. Оно, как известно, было камнем преткновения для Жерара и его последователей. Бутлеров же увидел в существовании изомеров ключ к пониманию органического вещества. Если существует несколько химических соединений, рассуждал он, обладающих одинаковым составом, но разными свойствами, то это значит, что молекулы этих соединений являются не случайными и неустойчивыми группами атомов, а стройными образованиями, в которых имеют место «остающиеся, пребывающие, постоянные, а не преходящие» взаимоотношения между атомами.

Задача химиков, по Бутлерову, и заключается в том, чтобы установить форму, характер, порядок этого пребывающего взаимодействия атомов, т. е. раскрыть их химическое строение, которое явится ключом для понимания всех свойств соединения. Отсюда основной вывод Бутлерова: «Химическая природа сложной молекулы обусловлена природой и количеством ее элементарных составных частиц и ее химической структурой» *.

Несколько позже Бутлеров выдвинул следующее принципиальное положение в развитие своей теории: «Если атомы действительно существуют, то я не понимаю, почему все попытки установить их пространственное положение должны быть, как то думает Кольбе, напрасны, почему будущее не может научить нас сделать подобное определение» **.

Таковы основные положения теории химического строения, созданной Бутлеровым. Другой наш великий химик, Д. И. Менделеев, так оценил научный подвиг Бутлерова: «Все открытия его истекали из одной общей идеи: она-то и сделала школу, она-то и позволяет утверждать, что имя его навсегда останется в науке. Это идея так называемого «химического строения»... «Он вновь, путем изучения химических превраще-

* Там же, стр. 553.

** Zeitschr. f. Ch. (1863), стр. 504.

ний, стремится проникнуть в самую глубь связей, скрепляющих разнородные элементы в одно целое, признает за каждым из них врожденную способность вступать в известное число соединений, а различие свойств приписывает различному способу связи элементов. Никто не проводил этих мыслей так последовательно, как он, хотя они и проглядывали раньше» *.

Структурная теория в корне изменила представление о гомологии.

Гомология стала рассматриваться как следствие способности реальных атомов углерода образовывать цепи различной длины. Группа CH_2 из чисто аналитического выражения, каким она являлась в системе Жерара, стала реальной и естественной единицей усложнения органических соединений, физической мерой перехода от одного гомолога к другому.

Тем самым была раскрыта сущность гомологии как процесса усложнения органических соединений путем накопления CH_2 -групп.

С точки зрения теории химического строения необходимо было пересмотреть систему рядов органических соединений, предложенную Жераром. Характеризуя эту систему, Бутлеров говорил: «Такое расположение веществ, по рядам гомологичным, генетическим и изоогичным, действительно опирается на факты — на отношения веществ по составу, которому соответствуют определенные отношения химических свойств, но оно может строго прилагаться лишь к телам, в частице которых все атомы углерода непосредственно соединены между собой» **.

«Понятно, что сохранение рядов всех трех упомянутых порядков возможно только при расположении тел по трем направлениям, т. е. в пространстве, но и этих трех направлений достанет вполне лишь в том только случае, если каждой формуле отвечает одно тело. Между тем выше было замечено, что, например, для формулы $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})$ существует два изомера и что, без сомнения, они возможны и для большинства других формул. Таким образом, эмпирическая или сокращенная рациональная формула является во многих случаях представительницей не одного тела, а целой группы изомерных веществ» ***.

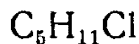
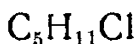
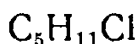
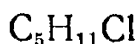
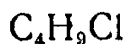
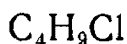
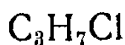
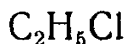
Указав на осложнения, которые вносит изомерия в явление гомологии, Бутлеров развивал следующие взгляды: «Можно представить себе, что изомеры, отвечающие всем членам гомологического ряда, взятые вместе, составят расходящиеся ряды, которых центром явится простейшее вещество, не имеющее изомеров. Если принять, что в гомологичном ряде тел

* ЖРФХО, т. 19 (1887), стр. 59—60.

** А. М. Бутлеров. Введение к полному изучению органической химии, СПб., 1887, стр. 77—78.

*** Там же, стр. 83.

C_2H_5Cl число изомеров увеличивается на один с усложнением состава на CH_2 , то получились бы следующие ряды:



Очевидно, что для подобных изомеров не достанет места даже и в системе рядов, расположенных по трем направлениям; очевидно также, что если обращать внимание только на эмпирические формулы веществ, то известная правильность отношений по составу будет иметь место в этой системе и по направлениям диагональным, по которым также явятся определенные ряды тел» *.

Значение приведенной мысли Бутлерова состоит в том, что он возмещал новый подход к построению гомологических рядов, вводя понятие усложнения строения, и в общей форме указывал, что такое усложнение возможно несколькими путями, оно не однозначно, а определяется местом вхождения группы CH_2 .

Бутлеров заложил основы для понимания сущности гомологии. Однако при рассмотрении гомологических рядов он формулировал понятие гомологии так, как оно было дано Жераром, т. е. исходя из состава, а не из строения соединений: «Вещества, отличающиеся одно от другого на $m(CH_2)$ и одинаковые по химическому характеру, называются гомологичными веществами, или гомологами, а ряды, ими образуемые, состоящие из членов с возрастающим количеством C и H , несут название гомологичных рядов» **.

Эта противоречивость во взглядах Бутлерова носит не случайный характер. Бутлеров отдал дань традиционному определению гомологии, как часто бывает в науке, когда исследователи некритически употребляют устаревшие понятия и не вырабатывают своевременно таких понятий, которые соответствовали бы уже достигнутому уровню науки.

Научное понимание роли и значения гомологических рядов в органической химии было существенно обогащено в результате работ К. Шорлеммера, замечательного химика, друга Маркса и Энгельса.

Обозрев громадное число органических соединений, найденных в природе или созданных искусственным путем, проанализировав их происхождение и способы получения, Шорлеммер пришел к выводу, что органическую химию следует

* Там же, стр. 83—84.

** Там же, стр. 37.

рассматривать не как науку о соединениях просто углерода, а как науку об углеводородах и их производных. Тем самым Шорлеммер отверг сохранившееся и по сей день в головах многих химиков устаревшее, чисто аналитическое определение органического вещества по признаку: есть углерод или нет. Шорлеммер, обобщив успехи органического синтеза, увидел в органических реакциях процесс развития, превращения соединений, исходным пунктом которого является углеводород.

В работе «Возникновение и развитие органической химии» Шорлеммер писал: «Атомы углерода могут в большом количестве соединяться друг с другом, образуя группу, которая во многих реакциях ведет себя как нечто химически целое. Но углерод отличается от всех других элементов тем свойством, что в такой группе все свободные единицы сродства могут быть насыщены водородом. Поэтому мы знаем очень большое число углеводородов, и это число возрастает почти с каждым днем благодаря открытию новых углеводородов...

Углеводороды суть не только наиболее простые углеродистые соединения; с теоретической точки зрения они также наиболее важные, потому что все другие соединения углерода получаются из углеводородов путем подстановки других элементов на место водорода. В природных углеродистых соединениях часть водорода обыкновенно замещена кислородом, азотом или тем и другим, а некоторые из этих соединений содержат в небольшом количестве и серу. Все другие элементы могут быть введены в углеродистые соединения искусственно, но заменить весь водород удастся лишь в нескольких случаях... Следовательно, большинство соединений углеводорода содержит водород или углеводородистый остаток, от которого эти соединения теоретически производятся.

Поэтому ту часть нашей науки, которую обычно называют органической химией, мы определяем как химию углеводородов и их производных.

Правильность этого определения доказывается фактом, что коль скоро выяснен химический состав углеродистого соединения, мы можем превратить его в соответствующий углеводород или получить его из последнего» *.

Это определение органической химии подчеркивает важность гомологических рядов, в основе которых лежит усложнение углеводородной части соединения. Радикал органического соединения является не просто случайной группой атомов углерода и водорода, которые при желании могут быть заменены другими атомами. Действительно, в настоящее время известны своеобразные ряды, в которых гомологической разницей являются другие группы (например, CF_2 для орга-

* К. Шорлеммер. Возникновение и развитие органической химии, М., 1937, стр. 121—122.

нических соединений, SiH_2 для соединений кремния). Но эти ряды не могут быть поставлены рядом с углеводородными радикалами, ибо углеводородный костяк является основой всего многообразия органических соединений, исходной формой для многочисленных реакций и, в конечном итоге,— основой сложнейших молекулярных структур живого вещества.

Гомологический ряд, являющийся рядом усложнения углеводородного радикала, оказывается исходным для бесчисленных форм дальнейшего развития органических соединений.

Мы проследили историю возникновения понятия гомологии, исходя из ленинского указания, что «в теории познания, как и во всех других областях науки, следует рассуждать диалектически, т. е. не предполагать готовым и неизменным наше познание, а разбирать, каким образом из незнания является знание, каким образом неполное, неточное знание становится более полным и более точным» *.

Первоначально химиками была открыта качественная близость ряда органических соединений, аналогия в свойствах некоторых веществ. Это позволило установить классы родственных органических соединений (спирты, кислоты, углеводороды, эфиры и т. п.).

Дальнейшее исследование отдельных групп этих аналогичных соединений привело к обнаружению того замечательного обстоятельства, что в основе закономерного изменения свойств подобных соединений лежит правильное изменение их состава. Оказалось, что члены родственного класса отличаются друг от друга по молекулярной формуле на некоторую постоянную величину. Вскоре было установлено, что такой постоянной величиной является группа CH_2 . Таким образом, выяснилось, что в органической химии, в отличие от неорганической, существуют особые правильные ряды, характеризующиеся закономерным изменением состава и свойств. Эти гомологические ряды оказались общим явлением для всей органической химии и были положены в основу классификации опытного материала данной науки.

Теория химического строения показала, что в основе закономерного изменения состава, характерного для гомологических рядов, лежит закономерное изменение строения органических молекул. Образование гомологического ряда означает удлинение цепи углеродных атомов, связанных между собой силами сродства. Группа CH_2 из чисто аналитического выражения, характеризующего изменение состава, стала реальной, физически определенной единицей усложнения органических соединений.

Теория химического строения дала единственно правильный ключ к пониманию гомологии как специфической формы развития органических веществ.

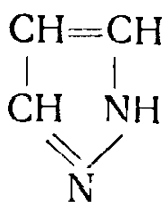
* В. И. Ленин. Соч., т. 14, изд. 4-е, стр. 91.

Таким образом, историю открытия гомологии схематично можно разбить на следующие этапы: первоначально гомология была обнаружена как некоторое качественное единство групп соединений, затем была вскрыта количественная закономерность построения гомологических рядов и, наконец, теория строения вскрыла сущность гомологии как процесса закономерного усложнения углеродистых соединений. Следует подчеркнуть, что такая схема познания не является единственно возможной.

Наука знает иные пути развития научных представлений, иные исторические закономерности. Поэтому нельзя согласиться со следующим заявлением Б. М. Кедрова: «Метафизики не понимали действительной связи между качественным и количественным исследованиями, не понимали, что первое есть необходимая логическая и историческая предпосылка второго» *. Метафизики действительно не понимали связи между качественными и количественными исследованиями, однако решение, предложенное Б. М. Кедровым, не вносит необходимой ясности в этот вопрос. Конкретный анализ многих открытий в области химии опровергает схему Кедрова.

Возьмем, например, историю открытия аргона, т. е. качественно определенного химического элемента. Аргон был открыт при сравнении атомного веса азота, полученного из воздуха, с атомным весом азота, полученного из азотистых соединений. В результате оказалось, что воздух после удаления водяного пара, углекислоты и кислорода представляет собой все же не чистый азот, а смесь газов. Вскоре благородный газ аргон был получен из этой смеси после удаления из нее азота. Количественное различие в определении атомного веса одного и того же элемента разными способами дало ключ для обнаружения нового качества, нового химического элемента.

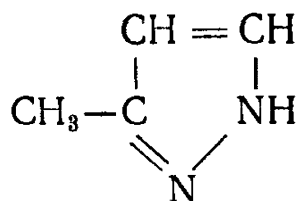
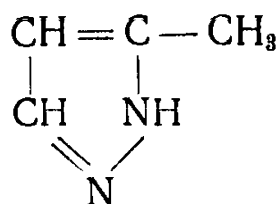
Рассмотрим в качестве другого примера вопрос о строении пиразола.



Качественная особенность этого соединения — таутомерия атома водорода, связанного с азотом, — была вскрыта в результате определения числа возможных изомеров метилпиразола.

* Б. М. Кедров. О количественных и качественных изменениях в природе, М., 1946, стр. 28.

С точки зрения чисто структурных представлений возможны следующие два изомера:



Однако, как показали исследования Кнорра, эти изомеры тождественны, и, следовательно, водород не привязан постоянно к какому-нибудь одному атому азота.

И, наконец, еще одна иллюстрация. В связи с открытием тяжелого водорода была исследована способность обычного водорода в органических соединениях обмениваться на дейтерий. Например, при взаимодействии уксусной кислоты, ее эфиров и солей с тяжелой водой наблюдается обмен метильного водорода на дейтерий. Этот эффект был открыт не на основе сравнения качественных реакций обычной и тяжелой метильных групп, а в результате высокоточных количественных исследований плотности воды, первоначально взятой для реакции и образовавшейся после обмена.

Обнаруженный эффект был изучен Г. Миклухиным* на ряде солей уксусной кислоты. При этом было установлено, что скорость обмена метильного водорода существенно зависит от характера металла, с которым связан остаток уксусной кислоты. Это изящное исследование подтверждает и обогащает учение Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекуле. В данном случае тщательное количественное изучение скоростей обмена привело к установлению факта влияния металла соли на водород радикала, т. е. к открытию новой качественной закономерности.

Действительная история научных открытий показывает такое обилие путей познания, что бессмысленно было бы укладывать это живое человеческое познание в прокрустово ложе единой схемы. Энгельс сурово критиковал попытку Гегеля представить историю научных понятий в виде стереотипного движения по одним и тем же ступеням. В письме к К. Шмидту Энгельс писал: «Законченная последовательность ступеней в развитии понятия относится у Гегеля к системе, к переходящему, и эту последовательность я считаю наиболее слабой, хотя и наиболее остроумной, ибо Гегель пытается преодолеть все трудности посредством остроумных каламбуров...»**.

* Г. П. Миклухин. Реакционность атомов водорода в солях уксусной кислоты, Доклады Академии наук СССР, т. LXX, 3, 1950.

** К. Маркс, Ф. Энгельс, Соч., т. XXIX, стр. 14.

Необходимо подчеркнуть, что навязывание какой-либо искусственной единой схемы научному познанию объективно ограничивает возможности познания, мешает уяснению пройденных и открытию новых путей в науке.

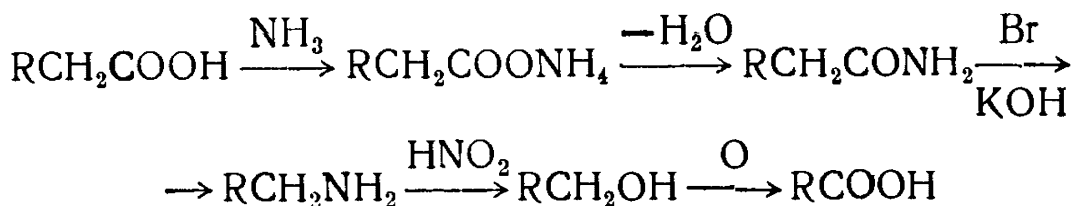
С этих позиций рассмотрим дальнейшие судьбы понятия гомологии в органической химии.

ГЛАВА ВТОРАЯ

КРИТИКА СОВРЕМЕННЫХ ТЕОРИЙ ГОМОЛОГИИ

Теория химического строения, созданная А. М. Бутлеровым, явилась основой для бурного развития органического синтеза. Если прежде основным методом химиков было разрушение сложных органических веществ и получение из них более простых, то с развитием органического синтеза стало возможным сознательно строить из простых исходных веществ более сложные. Во времена Жерара для перехода от высших жирных кислот к низшим пользовались методом неполного окисления и в результате разрушения большой молекулы получали меньшие осколки; образование при этом тех или иных кислот носило случайный характер.

Органический синтез коренным образом изменил картину. Стало возможным планомерно переходить от высших гомологов к низшим. Для ряда жирных кислот этот процесс может быть осуществлен, например, через следующую цепь реакций:

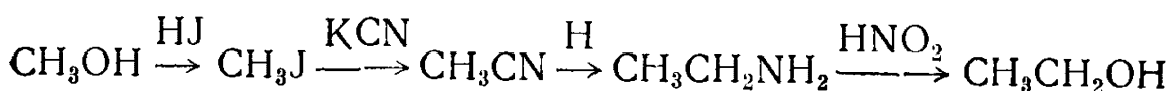


Но что более важно, открылись многообразные пути построения высших гомологов, пути усложнения вещества. Изолированно стоящие гомологи оказались связанными многочисленными переходами, реально осуществляемыми в лабораториях. Это положение в химической науке было чрезвычайно метко оценено К. А. Тимирязевым, который писал: «Всякая естественная классификация, все равно в ботанике, в зоологии или в химии, по существу своему генетическая, но только химия имеет то громадное преимущество перед другими науками, что свою генетическую классификацию она реально воспроизводит путем синтеза» *.

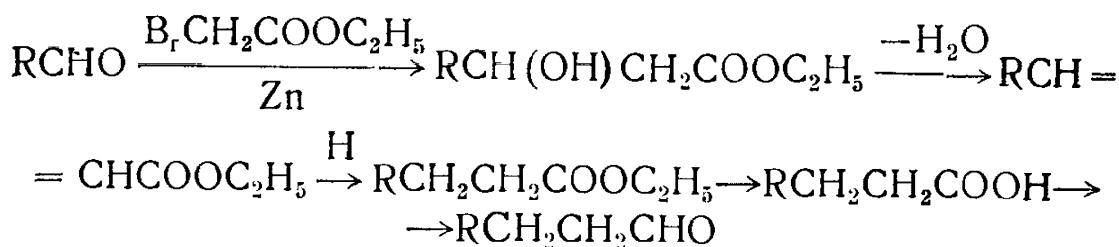
* К. А. Тимирязев. Соч., т. 7, стр. 58.

В качестве иллюстраций можно привести следующие примеры переходов от низших членов ряда к высшим:

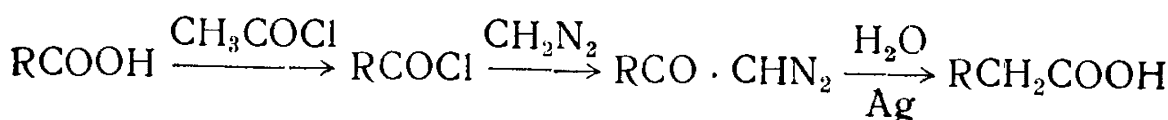
I. Синтез гомологического ряда спиртов:



II. Синтез Реформатского:



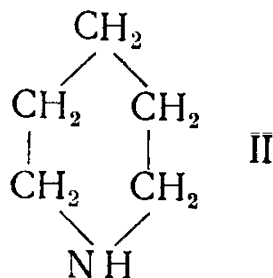
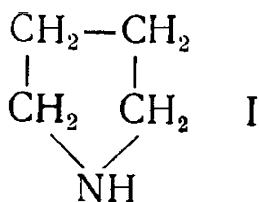
III. Синтез Арндта-Эйстера:



Успехи органической химии привели к обнаружению и созданию новых гомологических рядов, невиданного прежде строения.

Бутлеров на основе теории строения предсказал существование класса третичных спиртов, ряда diketонов, многих полифункциональных рядов. Все эти ряды были синтезированы в лабораториях.

Новой формой гомологии явилась ядерная или циклическая гомология, открытая первоначально в области гетероциклических соединений. В 1885 г. Чамичан и Маньяги опубликовали работу «Об основаниях, происходящих от пиррола». Исследуя полученный ими пирролидин (I), авторы установили его тесное родство с пиперидином (II).

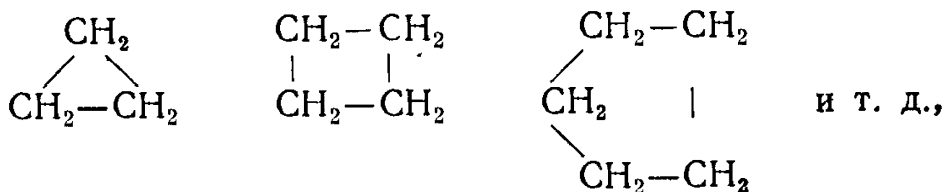


На этом основании они писали: «Новое основание обладает, как это видно, величайшей аналогией с пиперидином, оно должно быть рассматриваемо как низший гомолог последнего, и в случаях, подобных рассматриваемому, можно было бы говорить о ядерной гомологии» *.

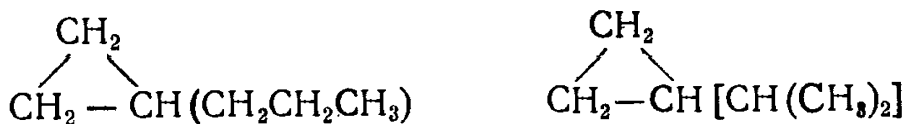
* G. Ciamician, P. Magnaghi. Ber. т. 18 (1885), стр. 2079.

Далее авторы смело развили мысль об аналогии пирролидина и пиперидина, сделав следующее предсказание: «В заключение хотелось бы заметить, что большое сходство пирролидина с пиперидином наводит на мысль, что могут существовать естественные алкалоиды, которые вместо восстановленной пиридинной группировки содержат пирролидин или пирролиновую группировку. Было бы небезынтересно посмотреть, обладает ли пропилпирролидин свойствами, соответствующими кониину». Это предсказание замечательно оправдалось: сейчас известен целый ряд природных алкалоидов, содержащих пирролидинный цикл (гигрин, кускгигрин, кармаин).

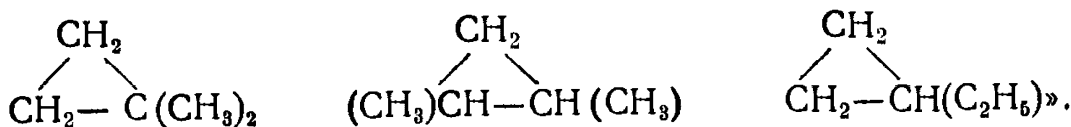
В своих поздних работах А. М. Бутлеров развивал мысль о еще более высоких формах усложнения органических соединений. Вскоре же после того как были открыты первые члены циклического ряда полиметиленовых углеводородов, Бутлеров писал: «С точки зрения химического строения мы просто изображаем первые члены метиленовых рядов, если они существуют, формулами-схемами:



и добавим, что от каждого из этих углеводородов может быть схематически произведен ряд гомологов, т. е. веществ, представляющих случаи замещения в них большего или меньшего количества атомов водорода одноатомными радикалами $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$. С этой точки зрения тотчас обнаруживается и масса мыслимых здесь изомерий, обусловливаемых или натурой замещающего радикала или способом его помещения в частице. Так, например, между гомологами триметилена будем иметь изомеры *



и также



* А. М. Бутлеров. Химическое строение и теория замещения, стр. 32.

Здесь Бутлеров показывает, как один вид гомологии (циклические ряды) может усложняться в результате того, что члены этого ряда становятся исходными для более простой линейной гомологии. В этом случае происходит как бы скрещивание, наложение двух видов гомологии.

Богатство получающихся гомологических рядов возрастает еще и от того, что для каждого исходного цикла возможны несколько рядов гомологов замещения с промадным числом изомеров внутри каждого бокового алкильного радикала.

Однако бурные успехи органического синтеза имели свою обратную сторону. Увлеченные практическими задачами и широчайшими возможностями, открытыми структурной теорией, химики недостаточно обращали внимание на то, что многие теоретические положения все более и более отставали от требований современной науки.

Ленин указывал в «Философских тетрадах», что «о т р а ж е н и е природы в мысли человека надо понимать не «мертво», не «абстрактно», не без движения, не без противоречий, а в вечном процессе движения, возникновения противоречий и разрешения их» *. Процесс познания в органической химии привел к противоречию между фактическими данными науки и их теоретическим осмысливанием в головах ученых. Противоречие это выразилось в том, что в то время, как органическая химия поднялась на ступень структурной теории, раскрывшей сущность органических соединений, ее понятия во многом оказались заимствованными из теоретического арсенала прошлого.

В настоящее время во всех учебниках и курсах органической химии наиболее распространенным является аналитическое определение гомологии, данное еще Жераром. Так, Чичибабин пишет: «Бесконечный ряд веществ, отличающихся друг от друга по составу на CH_2 , получил название гомологического ряда» **. Близкую формулировку дает Фаворский. «Такой ряд углеводородов, постепенно усложняющих свою частицу на постоянную разность CH_2 , носит название гомологического ряда» ***.

Другие определения упоминают, кроме гомологической разницы, общий характер свойств членов ряда. Шорыгин дает следующее определение: «Гомологией называется правильность, состоящая в том, что при расположении сходных по строению веществ в ряды по возрастающему молекулярному весу оказывается, что формулы двух соседних членов такого ряда отличаются на группу CH_2 » ****. Примерно то же гово-

* В. И. Ленин. Философские тетради, 1947, стр. 168.

** Чичибабин. Основные начала органической химии, т. I, стр. 53.

*** А. Фаворский. Курс органической химии, М., 1938, стр. 14.

**** П. Шорыгин. Курс органической химии, М.—Л., 1940, стр. 58.

рит Голлеман: «Органические соединения, которые обладают большим сходством в химических свойствах, но различаются в своем составе на группу CH_2 или на несколько таких групп, называются гомологами»*. В «Теоретической органической химии», изданной в Лондоне в 1943 г., Юлиус Коген ничего не смог добавить к подобного рода формулировке. «Гомологическая серия,— писал он,— может быть определена как семейство химически схожих соединений, состав которых при переходе от одного члена к другому изменяется на один атом углерода и два атома водорода»**.

Чемберлен и другие авторы подчеркивают близость не химических, а физических свойств. «Серия соединений,— писал Чемберлен,— члены которой по своему составу различаются на определенную величину, а физические константы закономерно изменяются, образует то, что называется гомологической серией»***. Такая же нечеткая формулировка дается в курсе Шленка и Бергмана, которые под гомологическим рядом подразумевают «ряд конституционно-сходных соединений, отдельные члены которых отличаются на инкремент CH_2 »****.

Как уже отмечалось, Менделеев пытался по-иному подойти к проблеме и представить гомологический ряд как результат замены в соединении водорода на группу CH_3 . Эта точка зрения удержалась в некоторых современных определениях гомологии. Так, Шмидт в 1906 г. писал: «Вещества, которые при сходной конституции отличаются друг от друга по своему составу на величину CH_2 или кратную ей и которые тем самым могут быть произведены друг от друга путем замены H на CH_3 , называют гомологичными»*****.

Данное определение, прогрессивное для середины прошлого столетия, страдает тем существенным недостатком, что сужает понятие гомологии, исключает из числа гомологических рядов целый ряд классов соединений. Химики, придерживающиеся такой формулировки, искусственным образом исключают из числа гомологических рядов ряд двухосновных кислот, ряд α , ω -гликолей, ряд циклопарафинов.

Такая позиция является фактически неверной. В самом деле, дикарбоновые кислоты представляют собой вполне определенный и ярко выраженный гомологический ряд. По своей структуре он представляет собой группу соединений, углеводородный радикал которых, расположенный между двумя

* Голлеман. Курс органической химии, стр. 50.

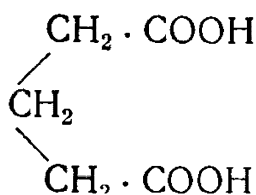
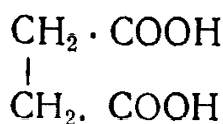
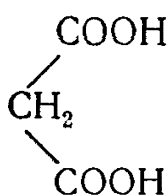
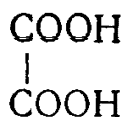
** J. Cohen. Theoretical Org. Chemistry, 1943, стр. 52.

*** J. Chamberlain. A. Textbook of Org. Chem., 1934, стр. 21.

**** Шленк и Бергман. Органическая химия, т. I, стр. 9.

***** J. Schmidt, Kurzes Lehrbuch der Org. Chemie, 1906, стр. 29.

функциональными группами, закономерно усложняется путем включения группы CH_2 :



и т. д.

По составу ряд отвечает требованиям, предъявляемым гомологам. Его физические и химические свойства изменяются вполне последовательно, что видно хотя бы из следующих таблиц:

Температуры плавления дикарбоновых кислот в°С

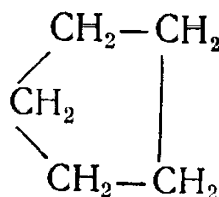
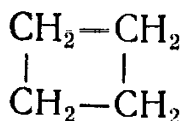
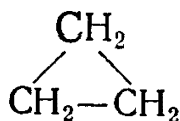
Щавелевая	189,5	Малоновая	133
Янтарная	183	Глутаровая	97,5
Адипиновая	153	Пимелиновая	105
Пробковая	140	Азелаиновая	107
Себациновая	133	Нонандикарбоновая	110

Константы диссоциации K_1 при 25°

Щавелевая	10	Пимелиновая	0,0032
Малоновая	0,158	Пробковая	0,0030
Янтарная	0,0065	Азелаиновая	0,0029
Глутаровая	0,0047	Себациновая	0,0028
Адипиновая	0,0038		

Итак, исключение дикарбоновых кислот из числа гомологических рядов никак не может быть оправдано, поэтому большинство химиков справедливо считают их членами единого гомологического ряда.

Значительно бóльшие споры вызывает рассмотрение циклических соединений как членов гомологического ряда, законом образования которого является расширение цикла. Однако ряд циклопарафинов должен быть зачислен в число гомологических рядов. В пользу этого говорит закономерное изменение состава, строения и свойств членов ряда



...

Температуры плавления для этого ряда образуют характерную зигзагообразную линию, температура кипения закономерно нарастает.

Температуры кипения циклопарафинов в °С

Циклопропан	—35
Циклобутан	+12
Циклопентан	49
Циклогексан	81
Циклогептан	117
Циклооктан	148

Многие органики не считают ряд циклопарафинов за гомологический ряд, хотя и не могут обосновать свою позицию.

В среде химиков и по сей день нет единства относительно того, что же считать гомологами и как определить гомологический ряд. Употребляемые формулировки представляют собой пережитки деструктурных воззрений, хотя еще Бутлеров указывал на то, что в свете явлений изомерии и структурной теории старое аналитическое определение гомологии теряет свою ценность, ибо без знания структуры соединений невозможно сказать, идет ли речь о гомологах или нет.

На необходимость учитывать химическое строение при определении гомологии указывал и Кекуле, который в своем «Исследовании в области ароматических соединений» писал: «Из рассмотрения следует, что углеводороды ряда C_nH_{2n-6} могут быть гомологичны бензолу двояким путем. Гомология может основываться либо на увеличении числа боковых цепей, либо на удлинении наличных боковых цепей. Называть ли при этом «подлинными» или «собственными» гомологами бензола только те, которые образуются при увеличении числа боковых цепей, или те, которые получаются при удлинении одной цепи,— вопрос праздный, по моему мнению; бесспорным мне кажется только то, что с точки зрения атомной конституции углеводороды, образующиеся при удлинении одной боковой цепи, относятся друг к другу так же, как вещества жирного ряда, называемые обычно гомологичными» *.

Критические замечания Кекуле вполне справедливы, однако он не предложил какого-либо решения проблемы.

Известный русский химик А. Зайцев в своем «Курсе органической химии» отмечал недостаточность устаревших аналитических представлений и призывал строить понятие гомологии на основах теории строения. Он писал: «Между органическими соединениями существует много таких, которые при различном частичном весе показывают большую аналогию в химических свойствах. Такая аналогия является у соединений,

* A. Kekulé. Untersuchungen über aromatische Verbindungen, Ostwalds Klassiker, № 145, стр 40.

которые отличаются по составу на группу CH_2 , один или несколько раз повторенную. Но указанные вещества только тогда обладают аналогичными свойствами, когда имеют также аналогичное строение» * (подчеркнуто мной.— Ю. Ж.).

Первая попытка детального анализа явления гомологии на основе теории химического строения была предпринята Г. Деккером в работе «Естественная система соединений углерода» **, опубликованной в 1922 г.

Деккер отмечает, что уже в ранний период «бури и нати-ска» структурной теории выявилась недостаточность понятия гомологии в том виде, в котором оно существовало. Действительно, мы имели возможность убедиться, что Буглеров и Кекуле резко критиковали установившееся понятие гомологии. Деккер замечает далее, что многие соединения, укладываемые в гомологические ряды по своему составу, не могут быть причислены к гомологам с точки зрения структурной теории.

Деккер считает необходимым различать два понятия: эмпирическую гомологию и рациональную гомологию. Эмпирическая гомология совпадает с обычным аналитическим определением: «Два соединения, отличающиеся на одну или несколько CH_2 -групп, эмпирически гомологичны». Деккер подчеркивает, что это определение не затрагивает структурных вопросов и полезно для практической систематики.

Но далее Деккер вводит понятие рациональной гомоло-
«Рациональная гомология,— пишет он,— имеет место когда мысленно можно перейти от одного соединения к другому путем включения или исключения CH_2 -групп» *** (под-
мной.— Ю. Ж.).

Эта мысль Деккера является крайне важной для определения гомологии, основанного на теории строения, на идеях Бутлерова.

Деккер следующим образом развивает свое включении одной CH_2 -группы в соединение известно, возникнуть некоторое число изо-
щих гомолог c^1 или c^2 , образующийся
 CH_2 -группы в изомер b^1 , находится
отношении рациональной гомолог
иного порядка, нежели меж
 b^1 (соответственно b^2)» ****.

* А. Зайцев, Курс органической химии.

** H. Decker, *Natürliches System der Kohlenwasserstoffe*, т. 5, (1922), стр. 201, 285.

*** Там же, стр. 286.

**** Там же, стр. 286.

Деккер дает следующую наглядную схему (рис. 1):

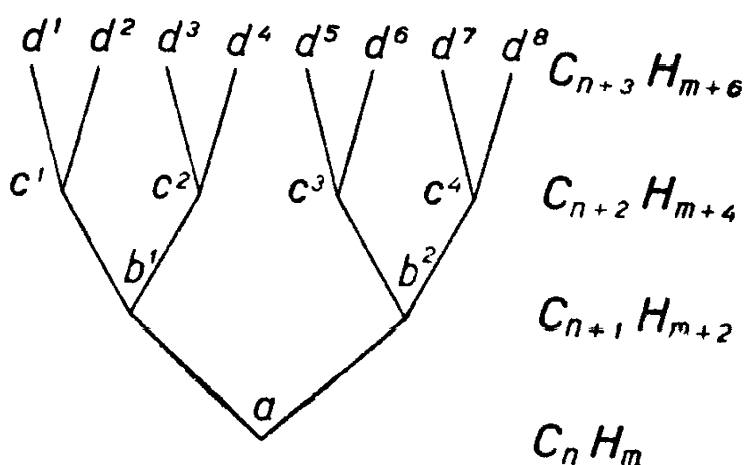


Рис. 1

Поясняя схему, Деккер указывает: «Учитывая, что между b, c, d как прямыми потомками a имеет место родство 1, 2, 3-й степени, следует различать рациональную гомологию 1, 2, 3-й степени.

Взаимоотношения гомологов 1-й степени (прямые потомки) лучше всего назвать рациональной прямой гомологией, ибо они представляют правильный структурно-генетический ряд. Все остальные — рациональные не-прямые гомологи разных степеней» *.

Четрудно заметить, что схема Деккера родилась из пред-положений Бутлерова и является попыткой их дальнейшего развития. Однако, правильно определяя образование гомологов ряда как процесс включения CH_2 -групп, Деккер не связывает его с конкретным химическим материалом, поэтому его схема оказалась абстрактной, практически не-используемой.

В данном деле, последуем за Деккером и построим гомологический ряд, исходя из его установок. Возьмем в качестве исходного вещества A пропионовую кислоту

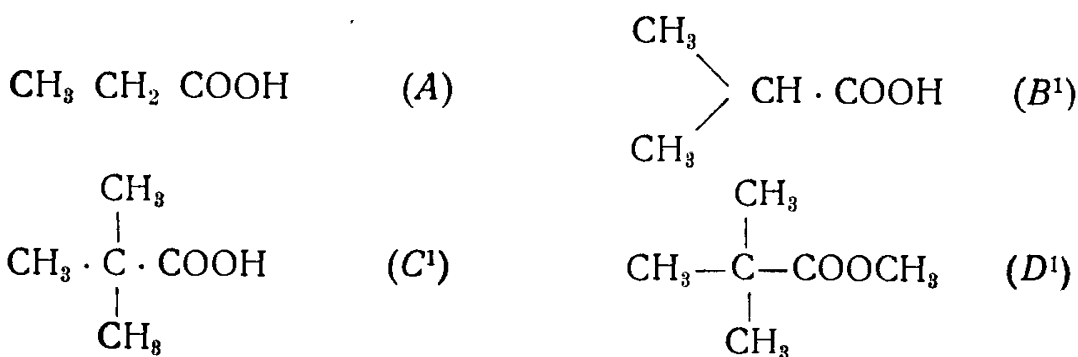


При образовании старших гомологов из B^1 мы получим целый ряд возможных соединений. Выберем из них для дальней-

шего рассмотрения соединение $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{COOH}^1(C^1)$. Согласно

Деккеру, эта триметилуксусная кислота является непрямым, но все же рациональным гомологом как нормальной масляной кислоты (B^2), так и метилового эфира пропионовой кислоты (B^3). Такое определение гомологии мало пригодно и по сути дела совпадает с эмпирической гомологией.

Более того, неясно, что понимать под прямыми гомологами, ибо в нашем случае прямой ряд $A-B^1-C^1-D^1$ может означать, например, следующее:



Польза от такого ряда и его правомерность одинаково сомнительны.

Хотя Деккер не установил правильного пути включения CH_2 -групп при образовании гомологических рядов, все же заслуга его несомненна. Следует также подчеркнуть, что в гомологических рядах он стремится видеть ряды развития.

Другая заслуга Деккера заключается в том, что он рассматривает обычную гомологию как одну из многих существующих форм закономерного усложнения органических соединений. Исследуя строение ароматических систем, он приходит к выводу, что кроме хорошо известных гомологических рядов среди ароматических углеводородов можно доказать наличие рядов иного порядка, которые, вместо гомологической разницы CH_2 между двумя членами, показывают другую разницу, например, C_4H_2 или C_6H_2 . Подобного рода обобщенное явление гомологии Деккер называет аллогией.

Таким образом, обычные гомологические ряды развития он рассматривает как простейшую форму усложнения органического вещества.

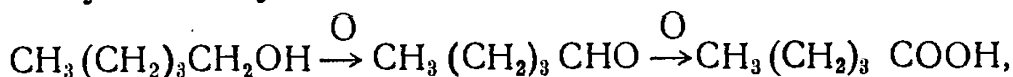
Следующий шаг по пути анализа гомологии сделан в ра-

боте Р. Локэна, опубликованной в изданном в 1935 г. под редакцией Гриньяра «Курсе органической химии» *.

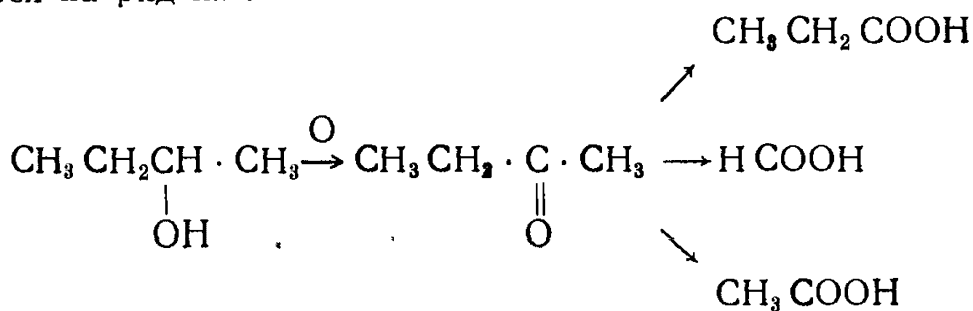
В отличие от Деккера, пытавшегося установить некоторые самые общие принципы построения гомологических рядов, Локэн идет чисто эмпирическим путем. В его взглядах исключительно большое значение уделяется химическим свойствам гомологичных веществ. Он подчеркивает, что необходимо иметь дело с настоящими гомологами, т. е. с веществами одинаковых функций, химические свойства которых однотипны. Локэн указывает, например, что первичный амиловый спирт $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ не является настоящим гомологом вторичного бутилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, так как дает при



окислении последовательно валериановый альдегид и валериановую кислоту



в то время как вторичный бутиловый спирт дает сначала метилэтилкетон, который при дальнейшем окислении распадается на ряд кислот:



Локэн далее указывает, что этилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ и пропилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$ являются истинными гомологами толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, в то время как диметилбензол и триметилбензол не являются гомологами толуола. Этот вывод Локэн стремится подкрепить химическими свойствами сравниваемых веществ: при окислении толуола образуется бензойная кислота, тогда как при окислении ди- и триметилбензолов образуются многоосновные кислоты:



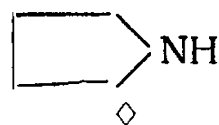
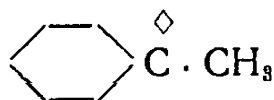
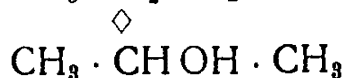
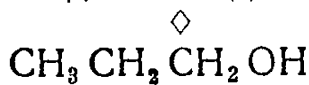
Однако требование тождественности химических свойств гомологов, выдвигаемое Локэном, является неопределенным. Трудно установить, какие же свойства веществ указывают на их принадлежность к одному ряду. Например, при окислении метана может образоваться муравьиная кислота, при окислении этана — щавелевая. Как известно, отличие одноосновной

* V. Grignard. Traité de chimie organique, т. I, Paris, 1935, стр. 826.

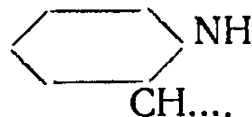
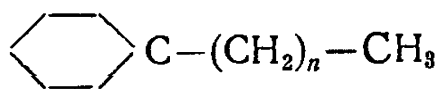
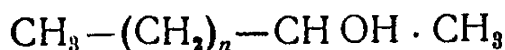
муравьиной кислоты от двухосновной щавелевой значительно. Но следует ли отсюда, что этан не является гомологом метана? Несомненно, что у двух даже самых близких гомологов не могут быть все химические свойства одинаковы. Следовательно, нужен более объективный критерий гомологии.

Локэн, ссылаясь на Гриньяра, дает следующее определение гомологии: «Когда в некоторую ациклическую или циклическую формулу, содержащую «особую точку» («point particulière»), «аномалию» какого-либо рода (разветвление цепи, двойная связь, функциональная группа и т. д.), вводится одна или несколько CH_2 -групп между этой аномалией и остальной цепью, то получается соединение, являющееся гомологом вещества, представленного исходной формулой» *. Локэн поясняет понятие особой точки следующими примерами, сведенными в таблицу:

Исходное соединение



Гомологическая серия



Установив понятие «особой точки», Локэн сделал значительный шаг вперед по сравнению с Деккером. «Особая точка» призвана установить место внедрения углеводородного радикала. Однако выбор этой «особой точки», «аномалии» в значительной мере произволен и субъективен. Локэн приходит к выводу, что этих понятий не следует придерживаться буквально, что под аномалией можно подразумевать целый участок цепи или комплекс функциональных групп.

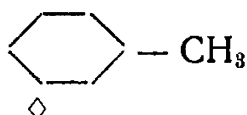
В качестве примера Локэн подробно рассматривает α -дикетоны типа $\text{R}-\text{CO}-\text{CO}-\text{R}'$. «Аномалией, — указывает Локэн, — являются здесь две CO -группы, т. е. ансамбль $-\text{CO}-\text{CO}-$, который характеризует функцию α -дикетонов, а не одна из этих CO -групп; иными словами, гомологами в этом случае будут $\text{R}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{CO}-\text{R}'$ или $\text{R}-\text{CO}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}'$ или даже $\text{R}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}'$, но не $\text{R}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{R}'$, так как в этом последнем случае изменится функция, ибо вместо α -дикетона образуются β -, γ - или δ -дикетоны» **.

* Там же, стр. 831.

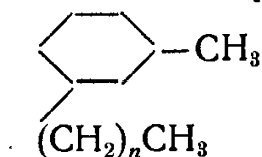
** Там же, стр. 832.

Рассматривая так расширительно «особую точку», мы, вопреки Локэну, должны прийти к заключению, что не только этилбензол, но и диметилбензол является гомологом толуола, взятого в целом как такая «особая точка». Действительно:

Исходное вещество



Гомологический ряд



Как видно, система Локэна не уберегла его от непоследовательности и противоречий. Это, повидимому, явилось причиной скептического замечания, которым Локэн заканчивает свою статью: «Все вышеизложенное показывает, что если у химиков имеется довольно ясное представление о том, что следует понимать под гомологами, то дать четкое и точное определение гомологии вообще весьма трудно».

Причина несостоятельности системы Локэна заключается в чисто эмпирическом подходе к гомологии. Он выбирает свою «особую точку» исходя не из строения соединения, а чисто условно, не оговаривая четко, каковы же эти условия. Из приводимых примеров можно понять, что «особая точка» должна устанавливаться в основном так, чтобы она не нарушала функцию соединения. Однако это требование не выражено Локэном в ясной форме.

Следующей работой, которая попыталась осветить вопрос гомологии, была опубликованная в 1938 г. статья Дж. Сеньора «Гомология химических соединений» *. Сеньор, в отличие от эмпирического подхода Локэна, пытается, подобно Деккеру, установить общие, чисто формальные принципы построения гомологических рядов.

Он начинает свою работу о гомологии с заключительной фразы статьи Локэна, в которой последний выражает свой скептицизм по поводу возможности дать точное и ясное определение понятию гомологии. Причину этого неудовлетворительного состояния Сеньор видит в том, что как Локэн, так и его предшественники исходили при определении гомологии из субъективных стремлений, применяя понятие гомологии лишь там, где они находили это полезным.

Сеньор ставит перед собой задачу «дать общему понятию гомологии точное определение и выработать ряд терминов, позволяющих точно устанавливать любую частную разновидность гомологии». В качестве постоянной аналогии на протяжении всей статьи Сеньор рассматривает при этом математическое понятие функции. «Математики,— указывает он,— настолько умно определили понятие функции, что без допол-

* J. Senior. Chemical Homology. The Journal of Organic Chemistry, т. 3, 1 (1938), стр. 1—10.

нительных ограничений оно выражает идею, которая имеет настолько общий характер, что весьма мало полезна. Некоторые разновидности функций имеют теперь большое значение, другие до сих пор не играют никакой роли. Но интересы отдельных математиков и случайное, временное направление математики не имеют никакого значения для определения основного понятия».

Сеньор, стремясь дать общее и формальное понятие гомологии, категорически требует, чтобы фактор сходства химического поведения был исключен как из основного определения гомологии, так и из вспомогательных определений, характеризующих различные разновидности гомологии, поскольку «сходство» и «несходство» — понятия неопределенные, субъективные, допускающие различные толкования. Отбрасывая представление о сходстве свойств членов данного гомологического ряда, Сеньор не видит объективного содержания, заключенного в этом представлении и отражающего качественное единство данной группы гомологических веществ, обладающих единым типом химического строения. Сходство свойств не является единственным признаком при определении гомологии, однако игнорировать это сходство значит отбрасывать конкретный материал органической химии и становиться на формальную точку зрения.

Сеньор указывает, что «атомно-молекулярная гипотеза и структурная теория предоставили химикам ряд понятий, поддающихся точному определению... Поэтому определение гомологии и ее второстепенных разновидностей должно быть основано на формальных качествах, связанных с составом и строением». Такова исходная позиция Сеньора.

Однако Сеньор не проводит последовательно этих структурно-химических взглядов. Он указывает, что у различных соединений, которые рассматривают в качестве гомологов, все структурные особенности могут и не быть одинаковыми, поэтому при выборе исходных структурных особенностей может быть допущен произвол. «В основе каждой структурной формулы,— пишет Сеньор,— лежит молекулярная (эмпирическая) формула, независимая от строения. На этих молекулярных формулах и основывается принятое нами основное понятие гомологии». Здесь Сеньор извращает действительное положение вещей: на самом деле не молекулярная формула лежит в основе структурной, а как раз наоборот. Поэтому строить общее представление о гомологии на основе молекулярных формул, т. е. на основе состава, значит делать шаг назад к доструктурным представлениям.

Наиболее общее определение гомологии, которое дает Сеньор, таково: «Все члены группы определенных молекулярных формул являются гомологичными тогда и только тогда, если, разности между ними являются кратными некоторому еди-

ничному выражению ($A_a B_b \dots$)». Этому определению Сеньор придает следующую математическую форму: «Все члены ряда определенных молекулярных формул являются гомологами тогда и только тогда, если, все они сравнимы по модулю ($A_a B_b \dots$)». Подходящим наименованием для этого всеобъемлющего вида гомологии Сеньор считает термин «молекулярная гомология».

Как видно, этот термин родственен аллологии Деккера, хотя обнимает более широкий круг явлений и по существу исходит из принципа состава, а не строения.

Сеньор сам вынужден обратить внимание на коренной недостаток своего определения: «Если группа определенных молекулярных формул состоит только из двух членов, то эти два члена должны быть во всех случаях гомологичными». Ясно, что этот более чем странный вывод является закономерным следствием формального характера определения гомологии, данного Сеньором. Этот недостаток исчезнет, если рассматривать гомологию как естественный процесс усложнения вещества, осуществляющийся в масштабе не одного-двух соединений, а целых рядов, как это имеет место в природе.

Далее Сеньор пытается раскрыть характер модуля ($A_a B_b \dots$): «Если единичное выражение ($A_a B_b \dots$) выразить и обозначить через U , то всякая группа определенных молекулярных формул, отличающихся друг от друга на величины, кратные U , может быть названа U -гомолгичной. (Выражаясь математическим языком, молекулярные формулы, сравнимые по модулю U , можно назвать U -гомолгичными). В частности, если U равно $(C+2H)$, то гомологи являются молекулярными $(C+2H)$ -гомолгами». Сеньор указывает, что в дальнейшем он будет иметь в виду лишь этот вид гомологии, поскольку именно с ним имеют дело химики. «Но при этом,— замечает Сеньор,— на протяжении всего рассуждения не забыта возможность применения других единичных выражений (модулей), как, например $(N+H)$ или $(Si+2H)$, или $(C+O)$, или $(6C+4H)$. Поэтому, если когда-нибудь возникнет необходимость применить в других областях понятия и термины, аналогичные примененным здесь, то это будет нетрудно сделать».

Вслед за этим Сеньор пытается перейти от молекулярной к структурной гомологии: «Удобный способ перехода от молекулярной гомологии к структурной заключается в определении основного процесса, с помощью которого структурная формула любого соединения может быть превращена в формулу гомолгичного соединения с большим молекулярным весом, которое впредь будет называться высшим гомологом исходного соединения». Сеньор не соглашается с теми, кто в качестве такого основного процесса выдвигает замену атома водорода алкильным радикалом. Он присоединяется к Деккеру и Локэну и принимает в качестве основного пути построения го-

мологов процесс включения определенных групп, а не замещение, так как хотя любая замена атома водорода алкильным радикалом равнозначна включению алкиленового радикала, но обратное положение, что всякое включение алкиленового радикала равнозначно замене атома водорода алкильным радикалом, неверно.

Процесс включения определен Сеньором следующим образом: «Для перехода от структурной формулы соединения А к структурной формуле одного из его высших гомологов нужно разомкнуть одну связь в формуле А и включить между образовавшимися при этом двумя свободными валентностями структурную формулу двухвалентного алкиленового радикала ($>C_nH_{n2}$). Повторяя этот процесс нужное количество раз, можно прийти к формуле желаемого гомолога». Преимущество этого определения Сеньор видит в том, что «оно сразу дает схему для классификации типов гомологии, потому что в каждом частном случае описанный процесс образования гомолога определяет значение трех переменных, а именно: 1) число связей, разомкнутых во время всего процесса; 2) какая именно связь размыкалась на каждой единичной стадии; 3) структурный тип двухвалентного алкиленового радикала, включаемого после каждого последовательного размыкания». Однако прежде чем перейти к рассмотрению этих трех переменных, Сеньор вводит понятие так называемого эталонного соединения и рассматривает в дальнейшем лишь группы высших структурных гомологов этих конкретных, исходных, «эталонных» соединений.

Ввести такое исходное соединение действительно необходимо, ибо в противном случае, рассматривая отдельные группы веществ, находящихся в отношениях молекулярной гомологии, можно прийти к нелепым выводам. Например, нормальный пропилбензол и *p*-ксилол являются структурными гомологами бензола:



бензол



пропилбензол

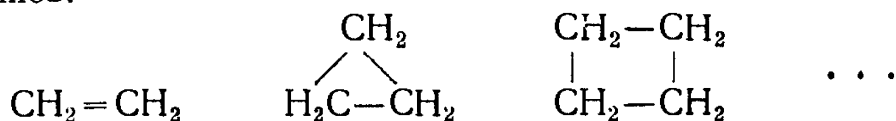


p-ксилол

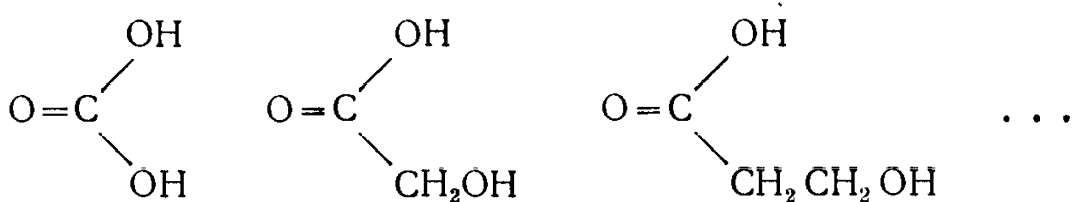
Но нельзя каждое из этих соединений рассматривать в качестве структурного гомолога другого.

Понятие об эталонном соединении, устранив одни трудности, создало другие. Сеньор обещал дать такое определение гомологии, которое исключало бы всякий произвол и субъективность. Однако он не в состоянии выполнить своего обещания. Затруднение возникло в связи с тем, что часто эталон-

ное соединение чрезвычайно резко отличается по всем своим свойствам от остальных членов ряда. Будет ли, например, этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ эталонным соединением для ряда циклопарафинов:

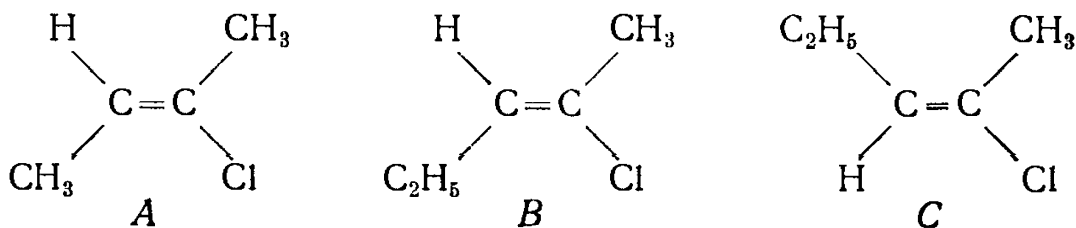


Будет ли угольная кислота первым гомологом для ряда оксикислот:



Сеньор пытается преодолеть возникшую трудность путем некоторого нового ограничения: «Кроме того, опыт показал, что иногда удобнее говорить о ряде высших структурных гомологов за исключением «эталонного» соединения, а иногда о ряде, включающем в себя эталонное соединение вместе с высшими структурными гомологами. В первом случае следует различать «собственно высшие структурные гомологи», во втором случае это будут просто «высшие структурные гомологи». Очевидно, что в таком случае вопрос о точном определении гомологического ряда подменяется вопросом об «удобстве» такого определения. Сеньор вынужден отказаться от чисто формального подхода и привлечь данные опыта; однако он не анализирует того, что означают и что отражают эти опытные факты, они для него лишь якорь спасения формальных построений, а не материал для создания действительной теории.

Сеньор делает оговорку, что при детальном анализе гомологии следует также учитывать стереохимические, пространственные взаимоотношения молекул. Действительно, при образовании гомологических рядов соединений, содержащих асимметрический углеродный атом, следует объединять в один ряд лишь молекулы с одинаковой стереохимической конфигурацией. Гомологом d-аланина будет d-, а не l-лейцин. Это замечание относится также к cis- и trans-изомерии. Гомологом соединения A будет соединение B, но не C:



Рассмотрение пространственных конфигураций при определении гомологии является несомненной заслугой Сеньора, хотя он и не останавливается детально на этом тонком различии.

Сеньор принимает, что структурный тип 2-валентного алкиленового радикала, включенного между свободными связями, в общем случае не должен иметь каких-либо ограничений. Однако обычно рассматривают алкиленовые радикалы, не содержащие метильных групп. При этих условиях радикалы представляют собой неразветвленные цепи типа



Такой вид гомологии Сеньор называет «линейной». Этот термин полезный и его следует сохранить.

Установив тип радикала, Сеньор переходит к рассмотрению числа связей, разрываемых при превращении формулы эталонного соединения в формулу его гомолога. Например, формула этилбензола получается из формулы бензола при разрыве одной связи. Для получения из формулы бензола формулы любого из ксилолов следует последовательно разорвать две связи.

Сеньор называет B n -стадийным гомологом A , если n есть минимальное число связей, которые надо порвать в формуле соединения A , чтобы превратить его в формулу высшего гомолога B .

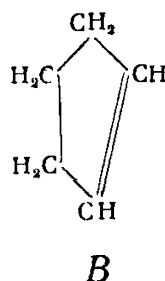
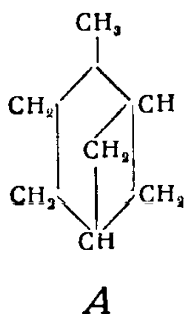
В своем стремлении подогнать всю гомологию под математическую теорию множеств Сеньор вводит еще одно понятие, заимствованное из математики. Он, например, говорит, что «пятистадийные гомологи метана составляют нулевой класс». Нулевым классом, или пустым множеством, обозначается такое множество, которое не содержит ни одного элемента. П. С. Александров во «Введении в общую теорию множеств и функций» указывает: «К числу конечных множеств мы причисляем и пустое множество, т. е. множество, не содержащее ни одного элемента; число элементов пустого множества есть нуль. Необходимость рассмотрения пустого множества видна из того, что когда мы определяем тем или иным способом множество, то мы можем и не знать заранее, содержит ли оно хотя бы один элемент. Например, вероятно, множество страусов, находящихся в данный момент за полярным кругом, пусто; однако мы не можем этого утверждать с уверенностью, так как, может быть, какой-нибудь капитан и завез какого-нибудь страуса за полярный круг» *.

Таким образом, утверждение, что данное множество пусто, может иногда иметь положительное познавательное содержание, хотя часто сводится к тривиальности.

* П. С. Александров. Введение в общую теорию множеств и функций, М.—Л., 1948, стр. 14.

Несомненно, такой тривиальностью является утверждение об отсутствии пятистадийного гомолога метана, так как очевидно, что нельзя разорвать пятую связь, если она не существует. Конечно, можно найти другие, более сложные случаи. Неизвестно, например, существует ли для соединения $RC\equiv C-Si^-$ гомологический ряд вида $RC\equiv C-(CH_2)_n-Si^-$. Но от того, назовем ли мы ряд таких гомологов пустым множеством или нет, не исчезнет проблема экспериментального исследования в данной области. Введение понятия «нулевого класса» в химию является лишь данью математическому формализму, которую платит Сеньор, пытающийся навязать живому химическому материалу чисто формальную схему.

Понятие стадийности гомологов определено Сеньором в столь общей форме, что опять-таки приводит к бесплодным результатам. Несомненно можно рассматривать бициклическое соединение *A* в качестве трехстадийного гомолога циклопентена *B*:



Однако польза от зачисления подобных соединений в один общий ряд весьма сомнительна. Более того, если использовать столь неопределенно выраженное понятие стадийности и учесть, что Сеньор признает возможность отрицательного знака у включаемого модуля, то при известной ловкости можно будет почти каждое соединение представить в виде гомолога любого другого, лишь бы состав их отличался на n CH_2 . Это означает, что мы пришли к отрицанию теории строения и вернулись к чисто аналитическому определению гомологии.

Обсудив вопрос о стадийности гомологов, Сеньор переходит к центральной проблеме: к форме химической связи, разрывающейся при образовании ряда. «Опыт показал,— указывает Сеньор,— что во многих случаях достаточно бывает описать эту связь, указав элемент или два элемента, два атома которых связаны рассматриваемой связью». Отсюда определение: «Если формула гомолога *B* получается из формулы соединения *A* при разрыве связи между атомами элементов ρ и σ , тогда *B* будет называться $\rho-\sigma$ гомологом *A*».

Но, как замечает Сеньор, рассмотрение формулы эталонного соединения *A* и одного из его гомологов *B* не всегда

бывает достаточным для определения того типа связи, которая должна быть разорвана при превращении *A* в *B*. Например, формула нормального пропилового спирта может быть получена из формулы этилового спирта при разрыве связи С—Н или С—О. В результате, по Сеньору, требуется принять еще одно условие. Если перед символом $\rho-\sigma$ поставить слово «исключительный», тогда группа определяемых гомологов будет состоять из трех соединений, чьи формулы могут быть получены путем разрыва связи $\rho-\sigma$ и только этим методом. Если слово «исключительный» опускается, тогда символ $\rho-\sigma$ будет относиться ко всем гомологам, чьи формулы могут быть получены путем разрыва связи $\rho-\sigma$, независимо от того, может ли образованная таким путем формула получиться при разрыве какой-либо связи другого рода.

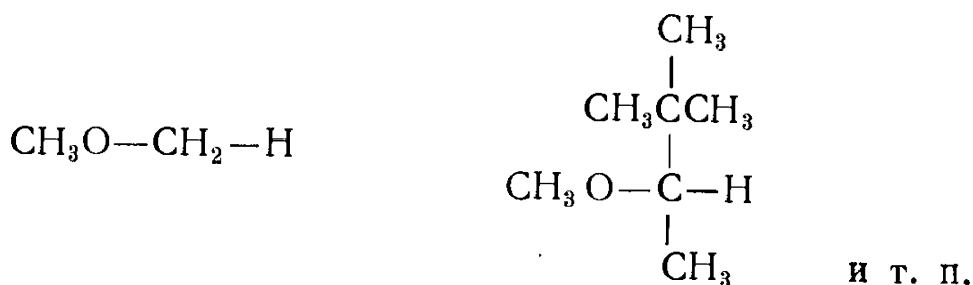
Установив указанные принципы построения гомологических рядов, Сеньор иллюстрирует применение их, рассматривая различные группы высших гомологов, получаемые при выборе метилового спирта в качестве эталонного соединения.

Приведем примеры некоторых рядов, установленных Сеньором согласно его схеме.

1. Структурные гомологи, т. е. такие гомологи, которые образуются путем разрыва любого числа связей и включения любых алкиленовых радикалов. К этому «ряду» относятся все насыщенные одноатомные спирты и все насыщенные простые эфиры. Сеньор сам вынужден признать, что это «не особенно полезная классификация».

2. Шестистадийные гомологи — класс соединений, образованных путем разрыва шести связей в метиловом спирте. Так как таких связей всего пять, то этот класс является нулевым, он не имеет ни одного представителя.

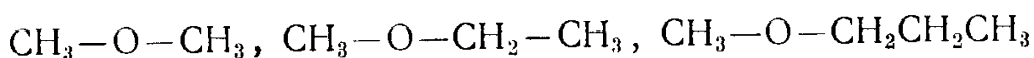
3. Гомологи О—Н образуются путем включения в эту связь любого алкиленового радикала. В этот класс входит метиловый спирт и все разнообразнейшие простые метил-, алкилэфиры:



Сеньор признает, что это опять-таки не очень полезный класс.

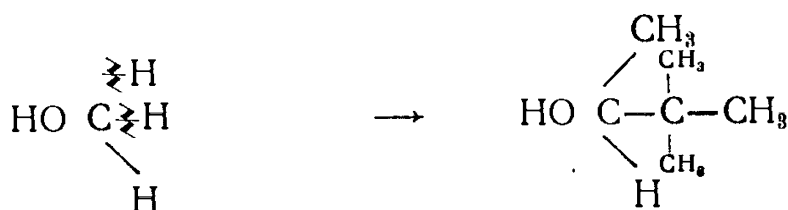
4. Собственно линейные гомологи О—Н образуются путем включения в эту связь неразветвленного ал-

киленового радикала. Эталонное соединение — метиловый спирт в этот класс не входит. В результате мы получаем гомологический ряд алкил-, метилэфиров с неразветвленной цепью

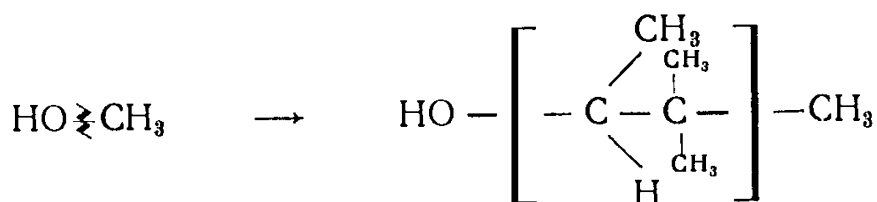


5. Гомологами $\text{C}-\text{H}$ являются все насыщенные одноатомные спирты, так как здесь разрывается любое число связей $\text{C}-\text{H}$ и включается алкиленовый радикал любой структуры.

6. Исключительные гомологи $\text{C}-\text{H}$ составляют нулевой класс, так как нет спиртов, которые могли бы образоваться лишь одним только путем разрыва $\text{C}-\text{H}$ связи. Эти спирты могут быть получены в результате разрыва $\text{C}-\text{O}$ связи и внедрения соответствующего радикала. Например, из метилового спирта путем разрыва двух $\text{C}-\text{H}$ связей образован спирт



Но этот же спирт может быть получен путем внедрения соответствующего радикала в связь $\text{C}-\text{O}$:



7. Собственно трехстадийные гомологи $\text{C}-\text{H}$ образуют класс, включающий все насыщенные одноатомные спирты со всевозможными радикалами.

8. Одностадийные линейные гомологи $\text{C}-\text{H}$ образуют гомологический ряд первичных насыщенных одноатомных спиртов с неразветвленной цепью.

9. Класс линейных гомологов $\text{O}-\text{C}$ совпадает с предыдущим случаем.

Сеньор признает, что некоторые классы, представленные в этом списке, возможно, одними химиками будут считаться за гомологические ряды, а другими — нет. Однако достоинство системы он усматривает в ее всеобщности. Он считает, что его система легко обходит трудности, на которые указывал Локэн.

«Изучение статьи Локэна,— пишет Сеньор,— показало, что каждый ряд, который он рассматривает как гомологический, легко описать, пользуясь приводимой здесь терминологией. Циклопарафины без боковых цепей, например, являются линейными $C-C$ гомологами этилена. Если желательно исключить из этой группы сам этилен, то можно вместо этого рассматривать линейные $C-C$ гомологи циклопропана. Насыщенные алифатические кислоты с неразветвленной цепью являются линейными $C-H$ гомологами муравьиной кислоты. Но поскольку муравьиная кислота сама сильно отличается по своим реакциям от других членов этой группы, то здесь было бы лучше рассматривать, в соответствии со взглядами Локэна, собственно линейные гомологи $C-H$ ». Здесь нам снова бросается в глаза произвол и субъективизм в определении гомологии, от которых Сеньор предостерегал в начале статьи.

Правда сам автор системы вынужден признать этот ее недостаток. «Нельзя отрицать,— пишет он,— что обрисованная здесь система при неуместном и неправильном ее применении приводит к нелепым результатам. Если настаивать на произвольном числе значений для n , если брать различные типы связей, подвергающихся разрыву, и различные типы алкиленовых радикалов, включаемых на разных стадиях превращения, то оказывается возможным включить в одну группу высших гомологов соединения, которые имеют лишь весьма отдаленное химическое отношение друг к другу. Но для системы характерно также, что подобные нелепые результаты могут быть получены обычно в результате нарочитых усилий и использования множества запутанных ограничений.

Полезные группы высших гомологов почти всегда можно определить кратко. Группа линейных $O-O$ гомологов перекиси водорода состоит из самой перекиси водорода, гидратированной формы формальдегида (если такое соединение существует), и всех насыщенных α , ω гликолей с неразветвленной цепью. Следует, однако, помнить, что все, кто возражает против рассмотрения такой группы гомологов, никоим образом не принуждается к этому, и если кто-либо наметит рассмотрение такой необычной коллекции соединений, то бремя доказательства разумности его действий остается на его собственных плечах».

После этого абсолютно неубедительно звучат заключительные слова статьи Сеньора, в которых он утверждает, что его система обладает тем достоинством, «что устраняет из одной области химической терминологии субъективные суждения, которых не должно быть в словаре точных наук».

Мы рассмотрели основные положения системы Сеньора. Его неудача в построении теории гомологии с новой силой

подчеркивает, что в теоретическом естествознании нельзя отрываться от конкретного материала науки. Сеньор смог дать несколько действительно новых и ценных мыслей только там, где он исходил из новых опытных фактов. К такого рода мыслям относится его указание на необходимость учитывать место внедрения радикала при построении гомологических рядов, введение стереохимических закономерностей в теорию гомологии. Но в своих основах система Сеньора порочна, ибо она не опирается на достижения современной науки и не учитывает историю развития представлений о гомологии.

Основное определение гомологии, данное Сеньором, позволяет считать гомологами любые два соединения. С этой точки зрения гомологами являются этан и этиловый спирт, мочеви́на и хлорофилл. К такого рода классификациям можно применить известные слова Ленина: «От того, что сапожную щетку мы зачислим в единую категорию с млекопитающим,— писал Энгельс против «монизма» Дюринга,— от этого у нее не вырастут молочные железы.

Это значит, что объявлять «единым» можно лишь такие вещи, свойства, явления, действия, которые едины в объективной действительности» *.

Определение Сеньора смазывает отличительную, характерную черту гомологии: сохранение определенного качественного единства у всех членов гомологического ряда. При этом речь идет не о том или ином свойстве, а о коренном качестве. Переход от одного члена гомологического ряда к другому совершается таким образом, что сохраняется основная качественная характеристика вещества, выраженная в его функции. Изменение функции означает выход за пределы данного гомологического ряда, означает скачок иного порядка, нежели скачки внутри ряда.

Сеньор забывает, что гомологический ряд является уже найденной органической химией формой развития соединений углерода. Поэтому никоим образом нельзя приравнивать гомологию к другим закономерным формам усложнения вещества. Поскольку существуют эти последние формы, когда единицей усложнения вещества является не группа CH_2 , а другие группировки атомов, то задача заключается в том, чтобы выяснить, как относятся друг к другу все эти формы развития материи, а не объединять их лишь по одному чисто математическому признаку. Следовательно, Сеньор не учитывает качественной особенности обычных гомологических рядов, с которыми имеет дело органическая химия. Установленное работами Бутлерова и Шорлеммера глубокое значение этих рядов не нашло отражения в системе Сеньора.

* В. И. Ленин. О карикатуре на марксизм, Соч., т. XIX, изд. 3-е, стр. 217.

Другой источник ошибок Сеньора заключается в том, что он исходит из устаревших представлений о структуре химических молекул и опирается, по сути дела, не на теорию химического строения Буглерова, обогащенную новейшими данными о природе химической связи, а на чисто формальные структурные построения, которые долгое время господствовали в органической химии.

Следует подчеркнуть, что основатель теории химического строения А. М. Бутлеров был бесконечно далек от формального понимания структуры, сводящегося к объединению атомов при помощи валентных черточек. Его теория явилась великим завоеванием органической химии. Заслуга ее состояла не только в том, что она позволяла «описать» фактический материал. Великая ее заслуга заключается в проникновении в сущность устройства молекул. Структурная формула является важным этапом познания сущности органических соединений.

Но «мысль человека бесконечно углубляется от явления к сущности, от сущности первого, так сказать, порядка, к сущности второго порядка и т. д. без конца», — указывает Ленин*.

В настоящее время химия, обогащенная электронной теорией, пошла дальше по пути раскрытия закономерностей органических веществ.

Не кто иной как создатель теории химического строения, творец структурных воззрений А. М. Бутлеров указал химии пути ее дальнейшего развития.

Бутлеров призывал химиков смотреть на химическое соединение не как на нечто мертвое, а как на материальную частицу, одаренную постоянным движением всех входящих в нее атомов. Бутлеров подчеркивал различный характер связи одних и тех же элементов в разных соединениях (насколько, например, различно поведение галоида в галоидалкилах и галоидангидридах). Бутлеров учил, что в химическом соединении взаимодействуют между собой и оказывают друг на друга влияние не только атомы, соединенные валентной чертой, но и непосредственно не связанные атомы, хотя связь в этом случае носит иной характер. Идеи Бутлерова были развиты Марковниковым и нашли яркое выражение в его известных правилах.

Эти мысли были на долгий период забыты, их захлестнуло формальное понимание структуры органических соединений.

Формальное понимание структуры является существенным недостатком взглядов Сеньора. Если его система прогрессивна в том отношении, что она построена на основе структурной

* В. И. Лени н. Философские тетради, ОГИЗ, 1947, стр. 237.

теории, то эта система все же отражает отставание теоретического мышления химиков, так как структурная теория берется Сеньором в весьма архаической форме. Сеньор не учитывает современного учения о химической связи; для него связь продолжает оставаться все нивелирующей чертой.

Сеньор считает, например, что циклопарафины можно рассматривать в качестве гомологов этилена. При этом он замечает, что если кому-нибудь не нравится такое определение, то можно этилен исключить из ряда. Как же найти верный критерий? На этот вопрос отвечает современное учение о природе химической связи, из которого следует, что двойная связь в этилене не равна сумме двух простых связей, а является качественно иной формой соединения двух углеродных атомов.

Причина неудачи Сеньора заключается в том, что он всецело находится в плену ошибочных, антинаучных взглядов современных буржуазных философов. В работе Сеньора совершенно не случайна ссылка на английского реакционера, философа Рессэла. Бертран Рессэл принадлежит к философам так называемого логико-аналитического направления. Английский прогрессивный писатель М. Корнфорт следующим образом характеризует это направление: «Философы логико-аналитического направления с их постулатом ненаучного, внеопытного способа логико-философского анализа призывают нас покинуть путь науки, где все гипотезы и всякий анализ основываются на наблюдении и проверяются опытом, и пуститься в сомнительные философские авантюры. Вместо исследования реального мира мы должны «построить мир» из якобы логически первичных элементов. «Метод анализа» в действительности вовсе не метод анализа, а просто метод спекуляции» *.

Современные идеалисты, на удочку которых, безразлично — сознательно или бессознательно, попался Сеньор, стремятся драпировать свой старый философский хлам в новые математические и логические одежды, пытаясь придать своим взглядам наукообразную форму. Они тщатся сконструировать весь реальный мир, исходя из постулатов логики, облеченной в математическую форму. Однако ничего нового и оригинального в таких взглядах нет. Энгельс уже много лет назад разоблачил корни этой разновидности идеализма: «Но, как и во всех областях мышления, отвлеченные от действительного мира законы на известной ступени развития отрываются от действительного мира, противопоставляются ему как нечто самостоятельное, как явившиеся извне законы, по которым должен направляться мир. Так было с обществом и государством; так, а не иначе, применяется впоследствии чистая математика к миру, хотя она и заимствована из этого

* М. Корнфорт. Наука против идеализма, М., 1948, стр. 153—154.

мира и представляет только часть его составных форм и, собственно, только поэтому она вообще применима к нему»*. Стремясь во что бы то ни стало представить гомологию как некоторую интерпретацию теории множеств, Сеньор отрывается от реального содержания гомологии, игнорирует опытный материал, строит абстрактную схему, в которой теряется специфика гомологии как особой формы развития вещества. Сеньор загромождает теорию органической химии ненужными понятиями, вводит фиктивные классы соединений. Там же, где он пытается применить свою схему к реальным явлениям, он впадает в самый вульгарный эмпиризм, предлагая «по договоренности», «по произволу» включать или не включать в гомологический ряд те или иные соединения.

Итак, мы рассмотрели современные взгляды на гомологию. Как выяснилось, теория химического строения раскрыла в общих чертах сущность гомологии как процесса усложнения органических соединений путем развития углеводородных цепей. Однако уже на первых этапах теории химического строения оказалось, что это общее определение нуждается в конкретизации, в дальнейшем углублении. История науки свидетельствует о том, что всякое однажды возникшее понятие не может застыть, превратиться в раз и навсегда данную истину. Развитие фактического материала науки требует от естествоиспытателей пересмотра установленных понятий в свете новых данных.

Теория химического строения открыла период бурных успехов органического синтеза. Были синтезированы десятки тысяч органических соединений. В связи с этим возникло множество новых гомологических рядов и среди них обнаружались невиданные до того типы гомологии. Эти успехи экспериментального исследования с исключительной силой подчеркивали значение явления гомологии для науки.

Вместе с тем новые достижения химии явились причиной новых трудностей в определении понятия гомологии. Однако вместо того, чтобы строить понятие гомологии на основах теории химического строения, большинство химиков продолжало по-старинке повторять старое аналитическое определение гомологии по Жерару.

За последнее время было предпринято несколько попыток привести в соответствие понятие гомологии с современным уровнем науки и построить это понятие на основе теории химического строения. Эти попытки принципиально различны по своим отправным пунктам.

Французский химик Локэн подошел к понятию гомологии чисто эмпирически. Он, по сути дела, исходит из готовых, существующих рядов, а не вскрывает в структурной формуле

* К. Маркс, Ф. Энгельс. Соч., т. XIV, стр. 39.

данного соединения многообразные возможности развития путем построения на ее основе всех, вытекающих из ее особенностей, гомологических рядов.

Деккер и особенно Сеньор, в отличие от Локэна, стремятся построить понятие гомологии на одних лишь формальных основах, однако они потерпели здесь неудачу.

Необходимо рассмотреть гомологию с точки зрения материалистической теории познания, опираясь на бутлеровскую теорию строения, привлекая данные современной науки.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

МЕСТО ГОМОЛОГИИ В РАЗВИТИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

«В противоположность метафизике диалектика рассматривает процесс развития, не как простой процесс роста, где количественные изменения не ведут к качественным изменениям, — а как такое развитие, которое переходит от незначительных и скрытых количественных изменений к изменениям открытым, к изменениям коренным, к изменениям качественным, где качественные изменения наступают не постепенно, а быстро, внезапно, в виде скачкообразного перехода от одного состояния к другому состоянию, наступают не случайно, а закономерно, наступают в результате накопления незаметных и постепенных количественных изменений» *.

Этот диалектический закон природы, по словам Энгельса, «празднует свои величайшие триумфы в области химии. Химию можно назвать наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменения количественного состава» **.

Маркс и Энгельс внимательно следили за развитием естественных наук и, в частности, химии. Маркс первый раскрыл сущность гомологии как перехода количественных изменений в изменения качественные. «Молекулярная теория, — писал Маркс, — нашедшая себе применение в современной химии и впервые научно разработанная Лораном и Жераром, основывается именно на этом законе» ***. Энгельс пояснял, что в данном случае Маркс имеет в виду гомологические ряды.

Энгельс в своих работах неоднократно обращается к явлению гомологии. В «Диалектике природы», говоря о переходе количественных изменений в качественные, он пишет: «Еще поразительнее обнаруживается это в гомологических рядах углеродистых соединений, особенно в случае простейших угле-

* И. В. Сталин. Вопросы ленинизма, изд. 11-е, стр. 537.

** Ф. Энгельс. Диалектика природы, К. Маркс, Ф. Энгельс. Соч., т. XIV, стр. 528.

*** К. Маркс. Капитал, т. I, изд. 1937, стр. 340—341.

водородов. Из нормальных парафинов простейший — это метан CH_4 . Здесь 4 единицы сродства атома углерода насыщены 4 атомами водорода. У второго парафина — этана C_2H_6 — 2 атома углерода связаны между собой, а свободные 6 единиц связи насыщены 6 атомами водорода. Дальше мы имеем C_3H_8 , C_4H_{10} , — словом, по алгебраической формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ так что, прибавляя каждый раз группу CH_2 , мы получаем тело, качественно отличное от предыдущего. Три низших члена ряда — газы, высший известный нам, гексадекан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ — это твердое тело с точкой кипения 270° . То же самое можно сказать о выведенном (теоретически) из парафинов ряде первичных алкоголей с формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ и об одноосновных жирных кислотах (формула $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$). Какое качественное различие приносит с собой количественное прибавление C_3H_6 , можно узнать на основании опыта: достаточно принять в каком-нибудь пригодном для питья виде, без примеси других алкоголей, винный спирт $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, а в другой раз принять тот же самый винный спирт, но с небольшой примесью амилового спирта $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, являющегося главной составной частью гнусного сивушного масла. На следующее утро наша голова почувствует, к ущербу для себя, разницу между обоими случаями, так что можно даже сказать, что охмеление и следующее за ним похмелье от сивушного масла (главная составная часть которого, как известно, амиловый спирт) является тоже перешедшим в качество количеством: с одной стороны, винного спирта, а с другой — прибавленного к нему C_3H_6 » *.

Однако гомологический ряд является в высшей степени своеобразной формой перехода количественных изменений в качественные: на протяжении всего ряда сохраняется некоторое основное, решающее качество всех его членов, обладающих одной и той же функцией.

Переход от одного гомологического ряда к другому, т. е. изменение функции, есть как бы большой скачок, переход с одной ступени на другую. Члены гомологического ряда образуют переходы количественных изменений в качественные внутри этого большого скачка.

Но внутри каждой ступени, внутри гомологического ряда, наблюдается удивительное богатство форм перехода количественных изменений в качественные. В настоящее время для гомологических рядов известны не только монотонные изменения свойств, идущие параллельно нарастанию молекулярного веса, по которым эти ряды, собственно, и были открыты. Виды изменения свойств внутри каждого ряда поражают своим богатством и разнообразием.

Простейшей формой изменения свойств в ряду является линейная зависимость. Примером такой зависимости является

* К. Маркс, Ф. Энгельс. Соч., т. XIV, стр. 528—529.

изменение длины цепи гомологических соединений, которая является линейной функцией числа CH_2 -групп, как показал рентгеноструктурный анализ. Это значит, что $\text{C}-\text{C}$ связь имеет одну и ту же длину, независимо от длины углеводородной цепи. Вязкость гомологических веществ, обусловленная величиной их молекул, также является линейной функцией длины цепи для нормальных жирных кислот, их эфиров, нормальных парафинов и спиртов.

Значительно чаще встречаются более сложные формы зависимости свойства от состава. Так, величина теплот образования является линейной функцией для высших членов рядов, но отклоняется от аддитивности в случае низших членов. Мы помещаем таблицу отклонений теплот образования для гомологических рядов углеводородов и спиртов (рис. 2).

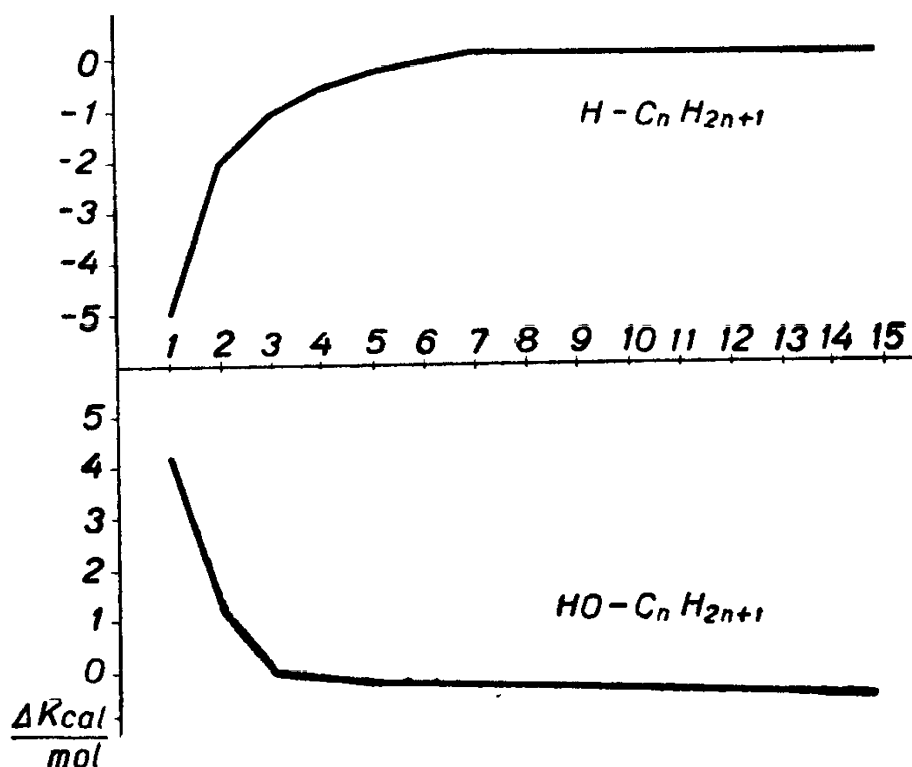


Рис. 2

Плюммер, исследуя температуры кипения гомологических соединений, различал три типа кривых зависимости этой константы от числа углеродных атомов. Первая кривая представляет собой прямую. Наиболее характерный пример для нее — ряд спиртов и вообще соединений, склонных к ассоциации. Сюда относятся также цианиды, нитросоединения и кетоны. Второй класс дает слегка изогнутую параболическую кривую и представлен простыми и сложными эфирами. Третьей формой кривой является сильно изогнутая парабола. В этом слу-

чае ассоциация не имеет места. Такую кривую дают нормальные парафины.

Некоторые формы изменения свойств в гомологических рядах укладываются в более или менее сложные математические выражения и доступны математическому анализу. Так, для точек кипения нормальных парафинов предложена формула, дающая неплохое совпадение вычисленных и экспериментальных данных:

$$T = 745,42 \log (n + 4,4) - 416,31$$

	$K^{\circ}_{\text{наблюд.}}$	$K^{\circ}_{\text{вычисл.}}$
C_1	111,55	129,63
C_2	184,6	184,6
C_3	230,9	231,6
C_4	272,6	272,4
C_5	309,08	309,08
C_6	341,88	341,80

Обращает на себя внимание резкое несовпадение результатов вычисления и опыта для первого члена ряда. Аномалия свойств первого члена ряда — случай крайне распространенный. Он, повидимому, объясняется тем, что в первом члене ряда не выражено основное свойство углерода — способность образовывать углеродную цепь.

Установление математических закономерностей для свойств гомологических рядов дает возможность предсказывать соответствующие константы неизвестных соединений. Отсюда — большое количество работ, в которых математически связываются те или иные свойства. Известно правило Обаха, согласно которому по крайней мере в некоторых гомологических рядах наблюдается пропорциональность между величиной диэлектрической постоянной и скрытой теплотой парообразования.

Прюдом установил для целого ряда гомологических серий, что отношение температур кипения и критических температур, выраженных в абсолютных единицах, для каждого ряда есть величина, аддитивно изменяющаяся от члена к члену.

Ливингстон указывает, что для гомологических серий углеводородов, спиртов, кислот, сложных и простых эфиров, нитрилов критическая температура и молекулярная рефракция являются линейной функцией температуры кипения при нормальном давлении.

Монотонное изменение характерно и для многих химических свойств гомологических рядов. Наиболее распространенным является факт затухания химической активности в гомологическом ряду, «опарафинивание» высших членов всех рядов, в результате чего высшие кислоты, спирты и углеводороды (например, стеарин, воск, парафин) становятся крайне похожими друг на друга в своей инертности.

Относительная скорость реакции фенолята натрия с иодистым алкилом в этаноле падает в гомологическом ряду следующим образом:

$C_6H_5ONa + RJ$ R	Относительная скорость
CH_3	100
C_2H_5	22,0
$n-C_3H_7$	8,5
$n-C_4H_9$	8,2
$n-C_5H_{11}$	7,8
$n-C_7H_{15}$	7,5
$n-C_8H_{17}$	7,2
$n-C_{16}H_{33}$	7,1

Этерификация изобутилового спирта различными кислотами в течение часа при 155° происходит для кислот: муравьиной на 61,7 %, уксусной на 44,4 %, пропионовой на 41,2 % и масляной на 33,3 %.

Но существуют более сложные взаимоотношения между составом и свойством в гомологических рядах. Эти соотношения не поддаются (по крайней мере в настоящее время) математической обработке; они указывают на то, что нарастание длины цепи может вести к периодическому изменению свойства.

Изменения такого рода впервые были обнаружены при изучении температур плавления гомологических веществ. В 1877 г. А. Байер писал в статье «О закономерностях в температурах плавления гомологических соединений»*: «При работе с нормальными членами ряда щавелевой кислоты мне бросилось в глаза, что в кажущемся беспорядке чисел, характеризующих температуры плавления, господствует крайне достопримечательная закономерность, согласно которой члены, содержащие четное число углеродных атомов, показывают более высокую температуру плавления, нежели члены с нечетным числом атомов.

Одновременно оказывается, что температуры плавления кислот с нечетным числом углеродных атомов возрастают, а с четным — падают, в результате чего оба ряда приближаются к некоторому среднему значению:

Четные	Нечетные
4) 180	5) 97
6) 148	7) 103
8) 140	9) 106
10) 127	11) 108

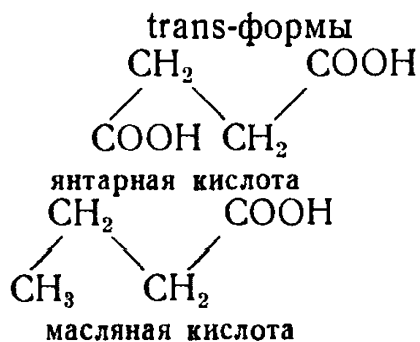
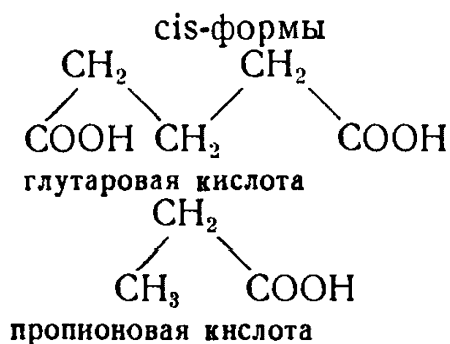
Аналогичную закономерность Байер подмечает для ряда монокарбоновых кислот.

* А. Байер. Ber. d. Deutschen chem. Ges. 10 (1877), стр. 1286.

Явление подобного рода, названное осцилляцией точек плавления, было обнаружено для многих гомологических серий и для некоторых других свойств.

Б. В. Некрасов писал об этом явлении: «Вопрос о строении нормальных углеродных цепей, остававшийся до недавнего времени на почве формального линейного представления, был впервые поставлен в смысле построения Лэнгмюром при его исследовании структуры мономолекулярных пленок. Сопоставляя вычисленную толщину мономолекулярных слоев нормальных углеродистых соединений с расстояниями между атомами углерода в решетке алмаза ($1,54 \cdot 10^{-8}$ см), т. е. с величиной эффективных диаметров углеродных атомов, Лэнгмюр пришел к заключению о необходимости принятия зигзагообразного расположения атомов углерода в нормальной углеродной цепи.

Принимая это во внимание, необходимо приходим к выводу, что взаимное положение конечных групп будет неодинаково для членов гомологического ряда с четным и нечетным числом промежуточных CH_2 -групп. При любом нечетном n конечные группы будут находиться с одной и той же стороны зигзага, при любом же четном n — на разных сторонах. Или, по аналогии с *cis-trans*-изомерией, при нечетном n имеем *cis*-формы, при четном n — *trans*»*:



Таким образом, строение молекулы, пространственное расположение отдельных атомов и групп внутри нее существенно влияют на свойства соединений. Но одного знания строения здесь недостаточно. Не только цепь, углеводородный радикал определяют характер изменения того или иного свойства в ряду, но и влияние функциональной группы. Если Байер, а вслед за ним и другие исследователи, установили, что для алифатических нормальных моно- и дикарбоновых кислот, углеводов и первичных спиртов члены с нечетным числом углеродных атомов имеют пониженную точку плавления, то для ряда меркаптанов и сульфокислот наблюдается как раз обратное соотношение, а в ряде уретанов наблюдается полное нарушение каких-либо закономерностей: пониженную точку

* Б. Некрасов. Гомологические ряды и *cis-trans*-изомерия, ЖРФХО, т. 60, 1928, стр. 19.

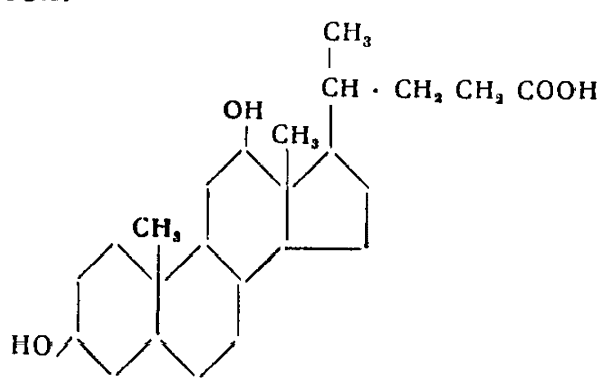
плавления имеют то четные, то нечетные члены, а в некоторых случаях группа соседних гомологов обладает одинаковой точкой плавления.

Как видно, здесь формальных структурных представлений недостаточно для объяснения закономерностей изменения свойств в гомологическом ряду. Раскрытие этих закономерностей требует проникновения нашего познания в сущности более глубокого порядка, нежели структурная формула молекулы. Ответ на этот вопрос может дать только исследование природы химической связи и межмолекулярных сил.

При взаимодействии алифатических хлоридов с иодистым калием относительная реакционная способность в гомологическом ряду хлоридов изменяется периодически:

$n-C_4H_9 Cl$		взято за единицу	
$C_2H_5 Cl$	1,94	$n-C_7H_{15} Cl$	1,20
$n-C_3H_7 Cl$	1,03	$n-C_8H_{17} Cl$	1,32
$n-C_4H_9 Cl$	1,00	$n-C_{12}H_{25} Cl$	1,00
$n-C_5H_{11} Cl$	1,26	$n-C_{16}H_{33} Cl$	0,90
$n-C_6H_{13} Cl$	1,22	$n-C_{30}H_{61} Cl$	0,88

Исключительно своеобразная зависимость наблюдается в гомологическом ряду жирных и дикарбоновых кислот при образовании молекулярных соединений между ними и дезокси-холевой кислотой:



В молекулярных соединениях на одну молекулу жирной кислоты в зависимости от длины ее цепи приходится от одной до 8 молекул дезоксихолевой кислоты* (рис. 3).

Здесь перед нами замечательный случай скачков внутри гомологического ряда. Переход от одного члена гомологического ряда к другому некоторое время совершенно не влияет на свойство; однако скрытое накопление CH_2 -групп приводит в конечном итоге к скачку.

Следует далее подчеркнуть, что одно и то же свойство может изменяться в разных направлениях, в зависимости от

* Gilman n. Organic Chemistry, т. II, изд. 2-е, стр. 1421.

способа построения гомологических рядов одного и того же исходного соединения. Так, молекулярное вращение M^{20}_d

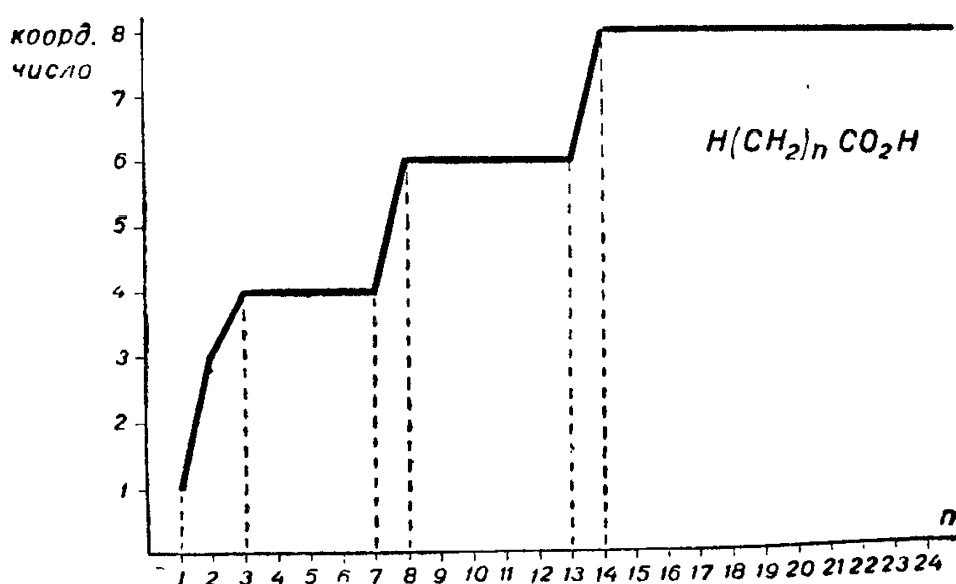


Рис. 3

сложных эфиров типа $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CH}}(\text{OCOR})\text{R}'$ возрастает при росте R и убывает при увеличении R':

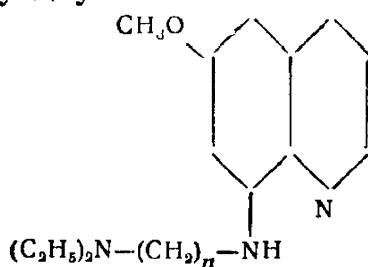
$\text{CH}_3\overset{*}{\text{CH}}(\text{OCOR})\text{R}'$				
$\text{OCOR} \backslash \text{R}'$	C_2H_5	$n\text{—C}_3\text{H}_7$	$n\text{—C}_4\text{H}_9$	$n\text{—C}_5\text{H}_{11}$
Ацетат	29,70	22,30	14,59	13,00
Пропионат	31,00	23,66	15,43	14,40
Бутират	31,63	24,92	18,62	18,91
Валерат	32,74	27,54	20,75	20,52

Изучение любого объекта в его многообразных взаимосвязях с другими явлениями природы есть бесконечный, неисчерпаемый процесс, ибо изучаемый объект может быть взят все в новых и новых отношениях. Исключительно интересные данные получаются при изучении действия гомологов на живые организмы.

Сравнительное действие гомологов на организм известно давно. Энгельс в цитированном отрывке из «Диалектики природы» упомянул о различном действии на организм винного спирта и высших спиртов сивушного масла.

Ирьо Ренквист *, исследуя порог вкусового раздражения у гомологичных эфиров циануксусной кислоты, эфиров ряда дикарбоновых кислот и некоторых других серий, установил, что пороговая концентрация в этих рядах падает при возрастании молекулярного веса. Здесь мы имеем простую закономерность падения физиологического воздействия с ростом цепи.

Но не всегда зависимость так проста. В 1935 г. Магидсон, Мадаева и Рубцов в статье о хинолиновых производных как источнике противомаларийных препаратов описали следующее наблюдение: «При изучении влияния длины диэтиламиноалкиламинной нормальной цепи в положении 8 в 6-метоксихинолине нами было установлено, что уже на первых звеньях этого рода проявилась периодическая зависимость противомаларийного эффекта от четности числа углеродных атомов цепи, расположенной между двумя атомами азота:



Уже на первых звеньях проявились более высокие индексы для нечетных звеньев... Гомологи с четным числом метиленовых звеньев в цепи имеют резко пониженную терапевтическую активность, и в то же время гомологи с нечетным числом имеют два максимума: первый неотчетливый для C_3 с индексом 26,5 и второй для C_9 с индексом 40» **.

Исследование сульфамидных препаратов, проведенное Магидсоном, дало следующую зависимость терапевтического эффекта от длины цепи:



Ас	Эффект	
HCO	+	++ сильное действие
CH_3CO	±	+ слабое
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$	+	± на границе действия
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}$	+	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}$	++	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}$	++	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}$	±	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}$	o	

* Ch. Zbl. т. III (1920), стр. 425.

** ЖОХ, т. 5 (1935), стр. 1506—1507.

«Таким образом,— пишет Магидсон,— кислотные остатки сначала по мере увеличения своего веса дают снижение терапевтического эффекта, а затем снова нарастание до величины эффекта сульфаниламида с тем, чтобы, начиная с энантового радикала, давать новое падение с полной ликвидацией эффекта выше пеларгоновой кислоты. Такое явление двух максимумов действия наблюдается в ряде других биологических зависимостей препарата от величины входящего в его строение заместителя»*.

Синтезируя различные не только по длине цепи, но и по количеству и месторасположению цепей гомологи физиологически активных веществ, можно создать соединения самого разнообразного действия. Возможности в этой области едва лишь используются в самых простейших случаях.

В области биохимии наблюдаются случаи исключительно резких скачков в свойствах членов гомологического ряда. Здесь как бы теряется единство ряда — выступает лишь резкая индивидуальность, обособленность отдельных членов.

Рядом исследований было установлено, что для нормального развития микроорганизма *Corynebact. diphtheriae* необходим ростовой фактор — пимелиновая кислота. При попытках заменить пимелиновую кислоту другими дикарбоновыми кислотами получили следующую зависимость роста бактерий от длины цепи дикарбоновой кислоты** (рис. 4):

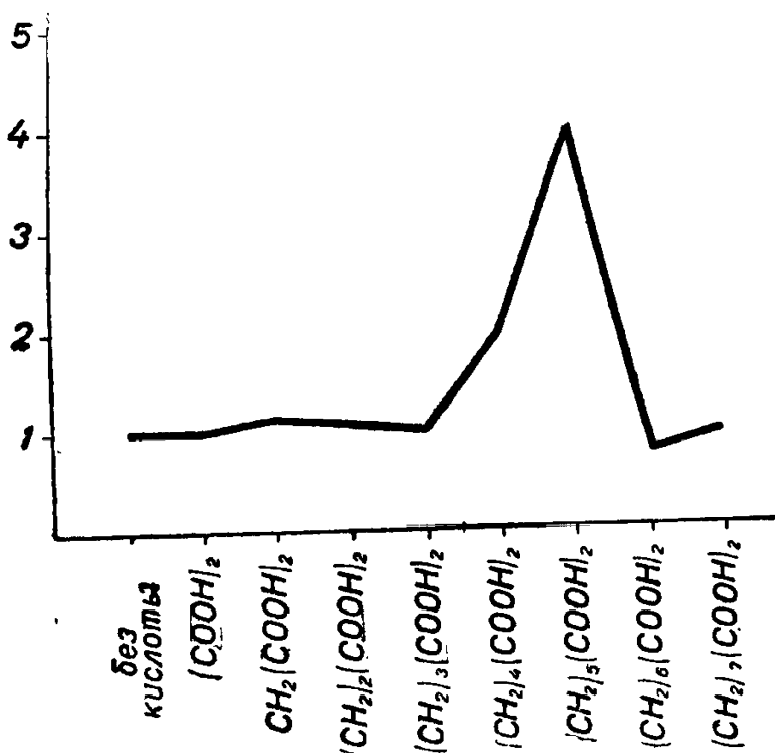


Рис. 4

* О. Ю. Магидсон. Сульфамидные лекарственные препараты, Усп. Хим., т. 15. (1946).

** А. М. Кузин. Химия и биохимия патогенных микробов. М. 1946.

Действие большинства кислот почти не отличимо от действия среды, в которой нет дикарбоновой кислоты. И вдруг резкий скачок в свойствах у адипиновой и особенно пимелиновой кислот.

Такое же бросающееся в глаза резкое сочетание общего и индивидуального, прерывности и непрерывности в свойствах показывает аминокислотный состав животных организмов. Глицин, аланин и норлейцин, валин и изолейцин являются членами гомологических рядов. Общность их свойств подчеркнута тем, что они как аминокислоты входят в состав белковых молекул. И вместе с тем между ними существует целая пропасть: они не могут заменять друг друга в организме. В этой связи встает важный вопрос: почему белки организмов сложены именно из данных аминокислот, из данных гомологов. Решение этого вопроса пролило бы свет на химическую стадию происхождения жизни, так как набор аминокислот близок для всех существующих видов и имеет, очевидно, древнее происхождение.

Для одного и того же гомологического ряда биологическая активность может изменяться совершенно различным образом при испытании на различных объектах.

Так, например, было испытано токсическое действие и трипаноцидная активность веществ типа



где x — остаток кислоты. Кислоты такого типа были сопоставлены с фениларсеноксидом, действие которого условно было принято за 100. Результаты представлены в следующей таблице *:

Остаток кислоты в n положении к арсениозогруппе	Трипаноцидная активность	Токсичность
Муравьиная	0,45	41,4
Уксусная	4,7	41,0
Пропионовая	2,8	7,3
Масляная	54	8,8
Валериановая	7,5	8,1

* И. Иоффе. Очерки развития изысканий химиотерапевтических веществ, Л., 1948, стр. 38.

Мы убедились, что свойства членов гомологического ряда не являются простой функцией длины цепи. Такое простое, на первый взгляд, явление, как гомология, оказалось неисчерпаемо богатым и порождает удивительное изобилие химических и физических свойств, отношений, закономерностей. Каждый гомологический ряд при переходе от одного члена к другому дает как самые тонкие оттенки свойств, так и резкие скачки.

Приводимые ниже кривые (рис. 5) наглядно показывают, какие разнообразные виды закономерностей в изменениях свойств могут быть, например, у членов гомологического ряда жирных кислот.

Современная химическая наука призвана исследовать конкретные причины той или иной закономерности в изменениях свойств ряда, вскрывать сущность скачков внутри ряда, изучать богатство проявлений и разнообразие поведения рядов во взаимоотношениях с другими веществами и явлениями природы.

Вспомним в заключение, что изменение свойств каждого члена ряда происходит как единство прерывности и скачков. Скачкообразными являются внутримолекулярные перегруппировки, переходы из одного агрегатного состояния в другое, изменение способности поглощения электромагнитного излучения в зависимости от длины волны и т. д.

Мы видим большие скачки при переходе от одного гомологического ряда к другому. Эти скачки были обусловлены изменением функции. Внутри каждого гомологического ряда, при переходе от одного члена к другому, наблюдаются новые своеобразные скачки, то в более плавной, то в более резкой форме. Наконец, каждый член ряда испытывает скачкообразное изменение в свойствах, переходя из одного качественного состояния в другое. Какое богатство и разнообразие форм, отношений, закономерностей, свойств, переходов порождается этой многоступенчатой лестницей развития, где с поразительной силой проявляется закон перехода количественных изменений в качественные. Действительно, «в природе нет никаких скачков и м е н н о п о т о м у, что она состоит только из скачков» *.

Явление гомологии порождает исключительно богатое по своим физическим, химическим и иным свойствам многообразие органических соединений. Однако бесконечное усложнение состава соединения за счет включения CH_2 -групп не приводит к бесконечному обогащению, расширению свойств членов гомологического ряда. Если начальные члены ряда бедны по своим возможностям, если в средних членах раскрываются все возможности и наиболее типичные черты ряда, то при

* Ф. Энгельс. Примечание к «Анти-Дюрингу», Соч., т. XIV, стр. 347.

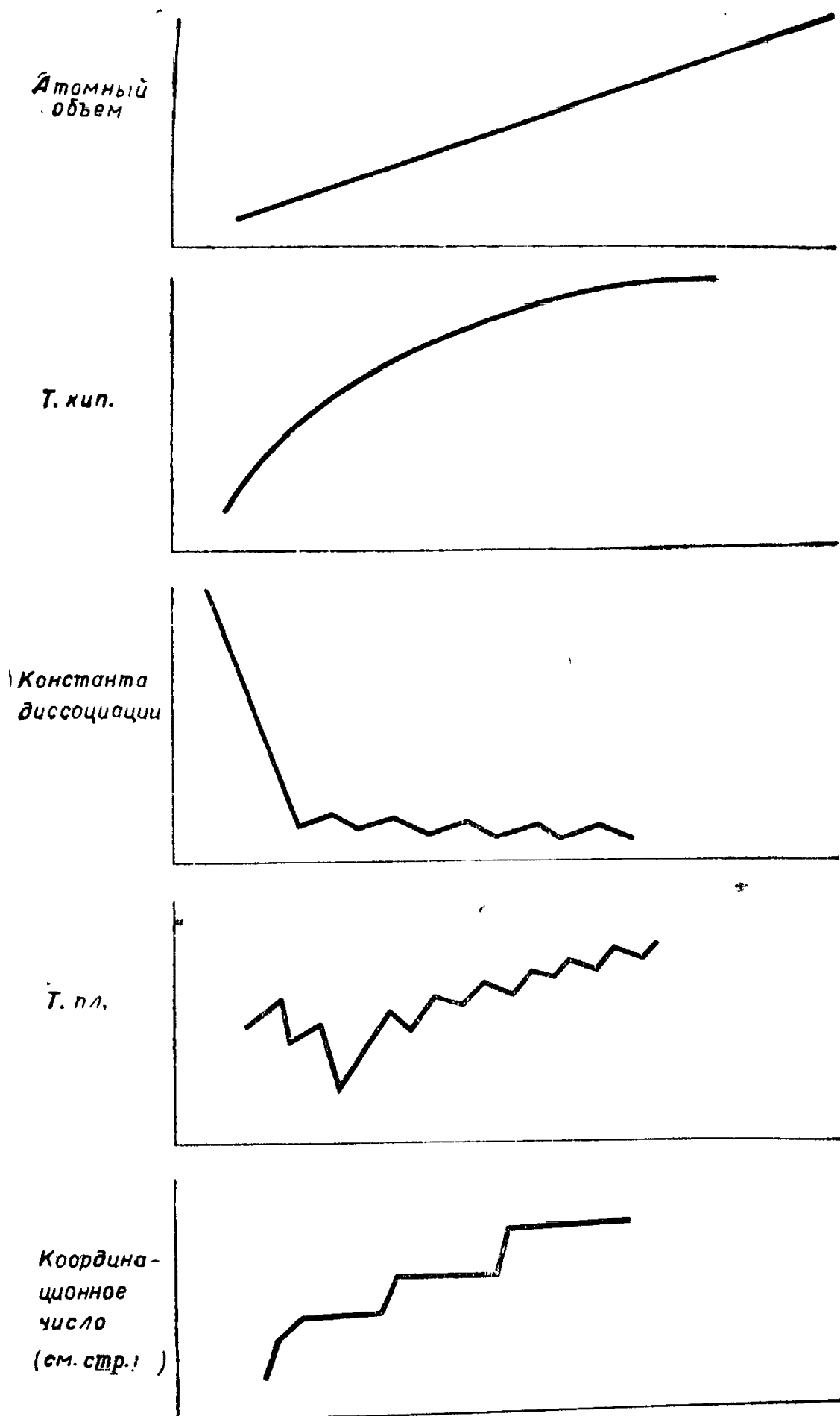
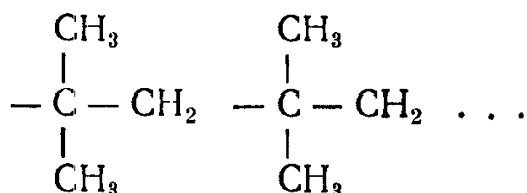


Рис. 5

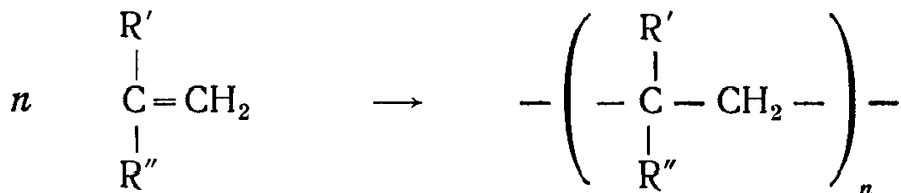
большом удлинении углеводородного остатка наблюдается постепенное омертвление ряда, сглаживание всех особенностей, угасание всех свойств под влиянием тяжелого и инертного углеводородного остатка, который как бы поглощает функцию.

Но возможность усложнения углеродистых соединений без потери активности, а, наоборот, с увеличением ее, коренится в природе углеродного атома. Включение CH_2 -групп является не единственным путем закономерного усложнения органической молекулы. Уже давно в органической химии известны явления, аналогичные гомологии, но представляющие собой более высокую форму усложнения органических молекул.

Особенно много подобных явлений было открыто при изучении полимеризации непредельных соединений. Изучение явления полимеризации привело к созданию таких рядов, единицей усложнения для которых являются не CH_2 -, а более сложные группы. Эти ряды названы полимер-гомологическими. Так, при полимеризации изобутилена, изучению которой положил начало А. М. Бутлеров, получается ряд соединений типа



Вообще при полимеризации олефинов образуются ряды типа



Углеводород	Формула	Т. пл. °С	Цвет
1,2—дифенилэтилен	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_1-\text{C}_6\text{H}_5$	124	Белый
1,4—дифенилбутадиен	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{C}_6\text{H}_5$	152,5	Желтоватый
1,6—дифенилгексатриен	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{C}_6\text{H}_5$	200	Светложелто-зеленый
1,8—дифенилоктатетраен	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{C}_6\text{H}_5$	232	Зеленовато-желтый
1,10—дифенилдекапентаен	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_5-\text{C}_6\text{H}_5$	253	Оранжевый
1,12—дифенилдодекагексаен	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_6-\text{C}_6\text{H}_5$	267	Коричнево-оранжевый

Такой вид усложнения органической молекулы мало чем отличается от обычной линейной гомологии. Значительно больший интерес представляют случаи, когда модуль содержит функциональную группу. Одним из простейших случаев подобных гомофункциональных рядов являются винилоги — соединения типа $A-(\text{—CH=CH—})_n\text{—}B$.

Как показывает таблица одного из рядов винилогов, в них как и в случае обычных гомологов, наблюдается вполне закономерное изменение свойств.

При полимеризации хлористого винила образуется ряд, модулем которого является группа $(\text{CH}_2 \cdot \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}})\text{—}$

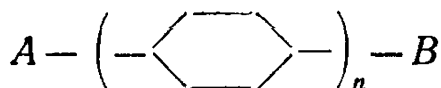
Хорошо изученным гомофункциональным рядом является

ряд сахаров, модулем которого служит группа $\text{HO—}\underset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—H}$.

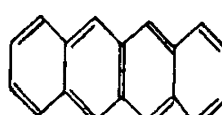
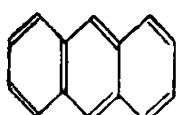
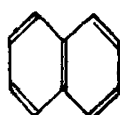
Первым членом этого ряда является гликолевый альдегид $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO}$, вторым — глицериновый альдегид $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHO}$, третий член представлен серией тетроз, четвертый — пентозами, пятый — гексозами и т. д. Общая формула ряда



Большое многообразие новых рядов вносят в систему органической химии ароматические соединения. Простейшим рядом здесь может быть назван ряд «фенилогов» (термин Деккера)



Для конденсированных систем возникают новые ряды усложнения, примером чего является следующий ряд:



бензол

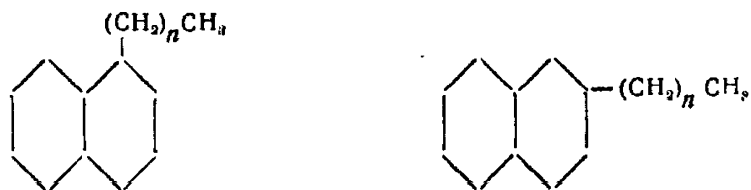
нафталин

антрацен

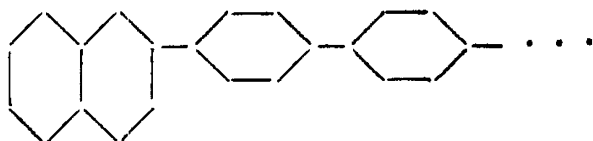
нафтацен

Но богатство классов и рядов органических соединений оказывается еще более потрясающим, если учесть, что ряды с различными модулями могут пересекаться, перекрещиваться между собой. Каждый член только что приведенного нами ряда конденсированных ароматических циклов может явиться исходным соединением для обычных гомологов, а также ви-нилов, фенилогов и т. д.

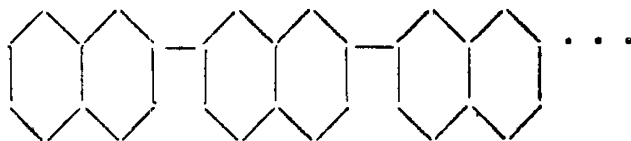
Нафталин, например, может дать ряды α - или β -алкилнафталинов



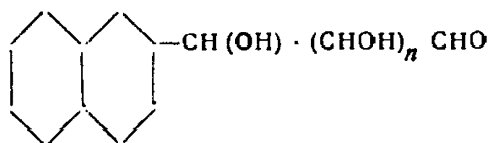
может развиваться в ряд фенилогов



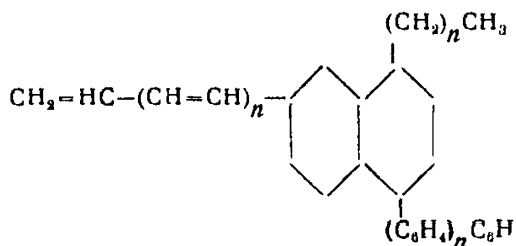
может дать начало ряду полинафталинов



может развиваться в ряд арил-сахаров

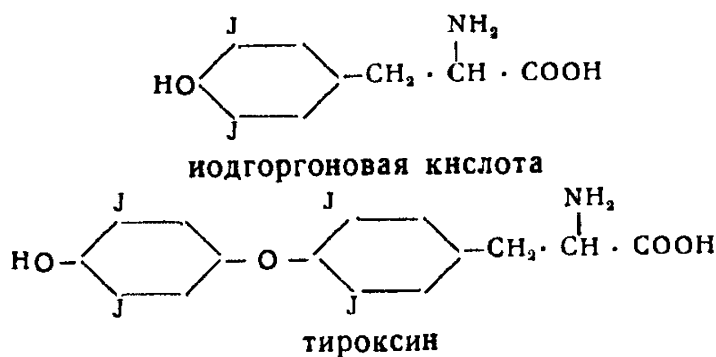


(фенилглюкоза такого типа в настоящее время синтезирована), наконец, может усложняться по нескольким направлениям сразу



Получение таких фантастических рядов — дело техники и времени, а не принципа.

М. Флоркэн в книге «Биохимическая эволюция» указывает: «Химическое изучение составных частей организма позволило, например, обнаружить гомологию между тироксином, составной частью тироидного гормона у позвоночных, и 3,5-дидиодтирозином, или иначе иодгоргоновой кислотой, названной так потому, что она впервые была выделена из коралла *Gorgonia* (Дрексель) и затем найдена у многих беспозвоночных»:



Мы привели многочисленные примеры различных типов усложнения органического вещества. Полный и систематический обзор подобных типов — дело большой специальной работы. Наша задача более узкая: следует определить место обычной гомологии органических соединений среди других типов закономерного усложнения органических молекул. При этом мы брали лишь форму образования последовательных рядов, обладающих вполне четким и определенным модулем. Несомненно, что при всяком изменении количества атомов, входящих в молекулу, изменяется качественная характеристика молекулы. Однако закономерное изменение состава и развитие сколь-угодно длинных правильных рядов — явление, присущее органической химии, составляющее ее отличительную черту.

«Все в природе должно рассматриваться с точки зрения движения, развития» *.

Среди всего многообразия рядов обычные гомологические ряды являются первой, низшей, ступенью развития и усложнения органических соединений. В них в зародышевой форме проявляются все основные свойства углеродного атома — образование цепей, способность давать самые разнообразные по типу связи. Данные астрофизических исследований дают нам основание предполагать, что и исторически образование прямых углеродных цепей, а затем углеводородов парафинового ряда, было первым этапом развития химии углерода. Об этом свидетельствуют спектральные данные, которые показывают наличие иона дикарбона C—C в спектре солнца. Об этом свидетельствуют также исследования атмосферы больших планет,

* И. В. Сталин, Соч., т. I, стр. 301.

которая, как оказалось, состоит преимущественно из углеводородов (главным образом метан).

Являясь основной формой усложнения органических соединений на первых этапах развития, обычная гомология уступает место более высоким типам развития, усложнения. Однако она сопутствует всем этим более высоким типам, обогащая их бесчисленным множеством простых гомологов. Так, низшая закономерность развития, потеряв свое первенствующее значение, сохраняется и проявляется на более высоких этапах развития вещества, будучи подчинена этим более высоким закономерностям.

Рассмотрим теперь вопрос о построении гомологических рядов. В качестве исходного положения здесь следует взять мысль Бутлерова, высказанную им еще в 1864 г.: «Свободные от произвола начала прежних классификаций — гомологию и изологию — приходится подчинить понятию об усложнении частиц, в его зависимости от атомности элементарных составных частей и химического строения» *.

В основу определения понятия гомологии и построения гомологических рядов должен быть положен принцип развития от простого к сложному. Развитие от простого к сложному отражает характер движения материи и является законом марксистской диалектической логики. «Диалектический метод считает, что процесс развития следует понимать не как движение по кругу, не как простое повторение пройденного, а как движение поступательное, как движение по восходящей линии, как переход от старого качественного состояния к новому качественному состоянию, как развитие от простого к сложному, от низшего к высшему» **.

Задача конкретного исследования состоит в том, чтобы открыть специфические пути развития от низшего к высшему в данной области природы.

Мы уже установили, что гомологические ряды являются важнейшей (хотя и не единственной) формой развития органических соединений. Если бы не было гомологии, то от каждого богатого класса органических соединений осталось бы по одному веществу. Вместо сотен тысяч существующих и неограниченных миллионов возможных соединений химия углерода насчитывала бы в лучшем случае несколько сотен. Именно явление гомологии, воплощающее способность углерода образовывать цепи, в поразительном масштабе увеличивает богатство химии.

Органическое соединение может явиться исходным для самых разнообразных рядов. Каким же способом образуются гомологические ряды? В настоящее время известно, что этот

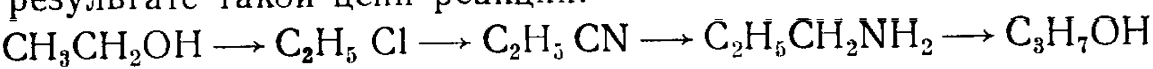
* А. М. Бутлеров. Введение к полному изучению органической химии, Казань, 1864, стр. 96.

** И. В. Сталин. Вопросы ленинизма, изд. 11-е, стр. 537.

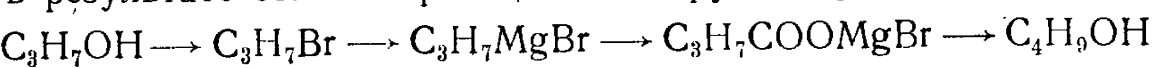
способ заключается во внедрении радикала $n(\text{CH}_2)$ в исходное для данного ряда соединение. Этот взгляд непосредственно вытекает из теории химического строения.

Представление о гомологии как о процессе внедрения алкиленового радикала отражает общий характер современной органической химии как науки синтетической. Внедрение алкиленового радикала есть краткое выражение результата ряда последовательных синтезов. Характер промежуточных превращений нам в данном случае безразличен, так как промежуточные стадии могут быть самыми разнообразными; нам важен конечный результат — переход от одного члена ряда к другому. В качестве иллюстрации приведем следующий пример.

Старший гомолог этилового спирта может образоваться в результате такой цепи реакции:

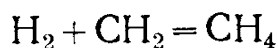


Старший гомолог пропилового спирта может быть получен в результате этих же реакций или другим путем, например:



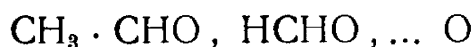
Итак, каким же должно быть исходное соединение гомологического ряда? Очевидно, что им не может быть любое химическое соединение.

В органической химии издавна существует понятие «нулевого члена» гомологического ряда. Так, в ряду углеводов первому члену — метану — предшествует нулевой член — водород



Для гомологического ряда спиртов нулевым членом является вода, для ряда аминов — аммиак, для меркаптанов — сероводород. В этих случаях понятие нулевого члена имеет некоторый реальный смысл: оно выражает переход из неорганической химии в химию органическую. При этом переходе качественное своеобразие неорганического соединения в какой-то мере сохраняется в функциональных свойствах гомологического ряда: как в воде, так и в спиртах существует группа OH ; низшие амины крайне напоминают аммиак. Но с точки зрения теории гомологии понятие нулевого члена довольно бессодержательно: гомология является процессом развития усложнения соединений углерода, тогда как нулевой член вообще не содержит углеродных атомов.

Бесполезность этого понятия в громадном большинстве случаев очевидна. Действительно, для ряда альдегидов $\text{R} \cdot \text{CHO}$ нулевым членом будет атомарный кислород O



Аналогичный случай имеет место в работе Сеньора, который берет в качестве эталонного соединения перекись водо-

рода H_2O_2 и выводит из нее ряд α -, ω -гликолей. Часто понятие нулевого члена вообще сводится к нелепости. (например, нулевым членом для ряда дикарбоновых кислот будет CO_4).

Так как гомология есть результат процесса усложнения соединений углерода, то внедрение алкиленового радикала должно осуществляться путем разрыва связи атома углерода с каким-либо другим элементом (или с углеродом же).

Это означает, что, например, ряд простых эфиров будет начинаться с эфира же, но не со спирта

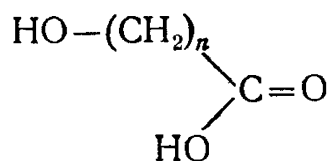
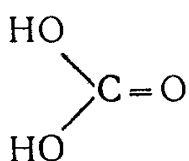


так как в спирте RON отсутствует тот углеродный атом, который претерпевает дальнейшее усложнение в гомологическом ряду.

Если в органическом соединении при внедрении алкиленового радикала разрывается связь, в которой не участвует хотя бы один атом углерода, то подобный переход является негомологическим. Он определяет в общем случае скачок из одного гомологического ряда в другой.

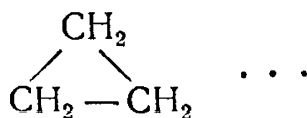
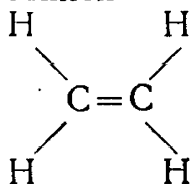
Опыт показывает, что не все соединения, содержащие углерод, могут дать начало гомологическим рядам. К таким соединениям должна быть отнесена окись углерода CO , угольная кислота H_2CO_3 , мочевины NH_2CONH_2 и некоторые другие вещества.

Правда, иногда делаются попытки построить гомологический ряд для подобных соединений. Например, гомологическим рядом для угольной кислоты объявляется ряд ω -окси-кислот:



Однако построенный подобным образом ряд не выдерживает критики с точки зрения современных представлений о химической связи. Коренной недостаток как системы Сеньора, так и других определений гомологии заключается в том, что химические связи соединения, положенного в основу ряда, рассматриваются формально, без учета их специфики, их качественной стороны.

Рассмотрим с точки зрения современных представлений о химической связи вызывающий затруднения случай с рядом циклопарафинов, первым членом которого Сеньор предлагает поставить этилен



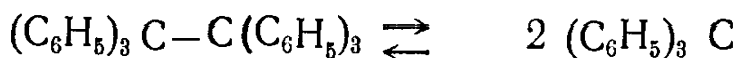
В циклопарафинах связь между углеродными атомами является простой ковалентной связью, или, как говорят, σ -связью. В двойной связи этилена лишь одна связь носит такой характер, в то время как другая коренным образом отлична от первой и осуществляется за счет пары электронов, движущихся перпендикулярно к плоскости молекулы (π -связь).

Включение алкиленового радикала в циклопарафин не изменяет качественной характеристики связей: они остаются σ -связями. Мысленное включение такого радикала в этилен приводит к разрушению всей системы σ , π -связи.

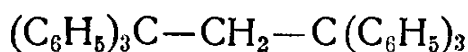
Следовательно, мы должны отвергнуть попытку причислить этилен к ряду циклопарафинов. Мы поступаем при этом не по произволу, а на основе рассмотрения существа процесса внедрения алкиленового радикала.

Современные представления учат нас далее, что во многих соединениях связи носят особый лабильный, промежуточный характер. Нарушение этого типа связи также приводит к коренному качественному изменению вещества.

Так, например, в гексафенилэтане связь между двумя алифатическими углеродами носит особо подвижный характер, в результате чего это соединение легко диссоциирует с образованием свободных радикалов



Подобное явление не имеет места в симметричном 1,1,1,3,3,3-гексафенилпропане



который таким образом не может рассматриваться как гомолог гексафенилэтана.

Электронная пара, соединяющая два атома, может либо равномерно обслуживать эти атомы, либо находиться предпочтительно у одного из них. Наконец, пара может прочно обосноваться у одного из атомов. В первом случае мы имеем так называемую ковалентную связь. Типичной ковалентной связью является связь $\text{C}-\text{H}$ или $\text{C}-\text{C}$ в углеводородах.

Если пара электронов оттянута к одному из атомов, то они оба оказываются поляризованными. В этом случае связь осуществляется за счет электростатического притяжения и является ионной. Наиболее распространенный ее случай — связь аниона и катиона соли Na^+Cl^- . Ионная связь не локализована в пространстве. Поэтому в решетке поваренной соли каждый ион Na^+ одинаково связан с шестью ионами Cl^- , и наоборот.

Возможно множество промежуточных случаев, усложняющих картину.

С точки зрения формальной структурной теории можно написать такой необычный ряд:

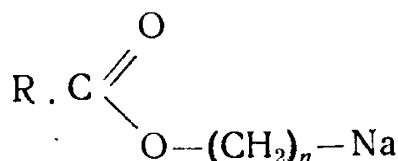
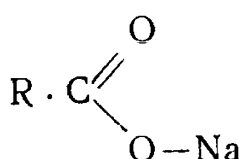
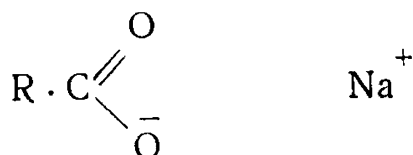


Схема Сеньора не ставит препятствий для существования таких рядов. Но современная теория химической связи отвергает возможность построения подобного ряда. Связь между кислородом и натрием в соли жирной кислоты нельзя писать в виде обычной валентной черточки. Здесь нет локализованной ковалентной связи, а имеется взаимодействие ионов



Заменять такую ионную связь ковалентным мостом из групп $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots$ практически невозможно.

Если вернуться к вопросу о том, является ли угольная кислота первым гомологом ряда оксикислот, то с точки зрения изложенных соображений следует дать отрицательный ответ. В угольной кислоте водороды подвижны, каждый из них не связан постоянно с каким-либо одним из трех кислородных атомов, симметрично расположенных относительно углерода. Таким образом, связь $\text{C}-\text{OH}$ в угольной кислоте не является обычной ковалентной связью, характерной для спиртовой группы, и замена ее алкиленовым мостом неправомерна.

Следовательно, на современном этапе развития науки при определении гомологии уже нельзя обходиться одним формальным рассмотрением структуры. Поскольку органическая химия раскрывает нам природу химической связи, постольку все понятия этой науки должны строиться с учетом этой природы.

При этом гомология, очевидно, имеет место там, где разрываема связь является простой ковалентной связью, т. е. такой же, что и в алкиленовом радикале $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots\text{CH}_2-$.

Изложенное позволяет нам установить следующий путь построения гомологических рядов:

1. Гомологический ряд образуется в результате разрыва одной связи в органическом соединении и включения нормального алкиленового радикала $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots\text{CH}_2-$

2. Алкиленовый радикал должен при включении в исходное соединение присоединяться хотя бы к одному углеродному атому.

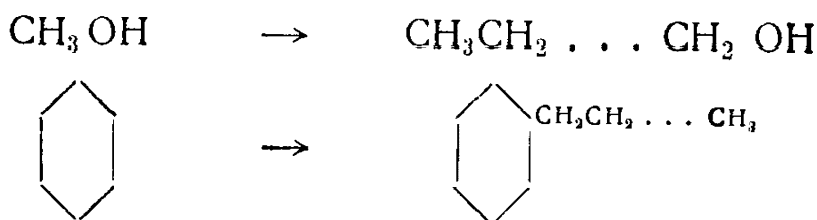
3. Разрываема связь $\text{C}-\text{X}$ должна быть простой ковалентной связью. Учитывая большое число связей, которые мо-

гут быть разомкнуты при построении из данного соединения гомологического ряда, следует в определении указывать затрагиваемую связь.

Данное соединение *B* может быть получено из соединения *A* путем включения нескольких линейных алкиленовых радикалов. В этом случае полезно говорить о многостадийной гомологии, которая является усложненной формой обычной гомологии.

Приведенные определения позволяют нам установить основные типы гомологии, исходя из особенностей исходного соединения.

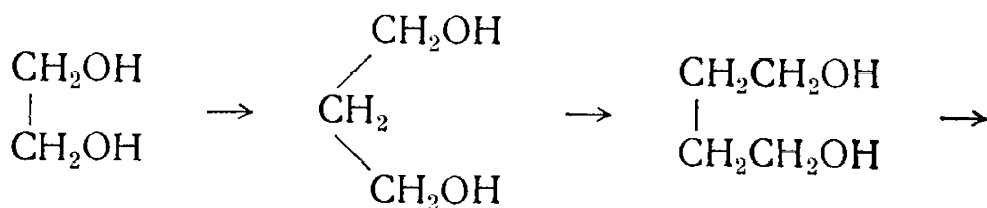
1. Нормальная линейная гомология. Ее можно иллюстрировать следующими примерами:



2. Циклическая гомология



3. Гомология внедрения, характерная для полифункциональных соединений и заключающаяся в раздвижении функциональных групп



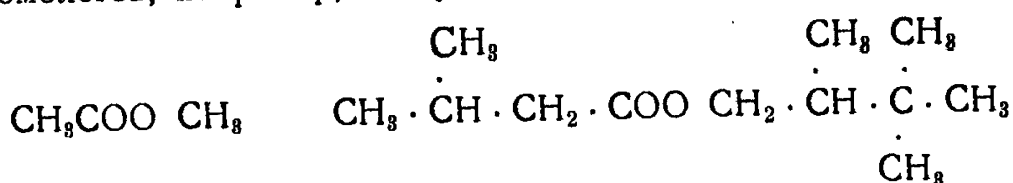
4. Многорядная гомология, при которой происходит развитие не одного, а нескольких углеродных атомов исходного соединения. Так, ксилол является прямым гомологом толуола, но двухрядным гомологом бензола. Подобного рода ряды особенно характерны для элементоорганических соединений, где их возникновение обусловлено своеобразными путями синтеза. Исходя из этого, группу соединений



следует рассматривать как семью четырехрядных гомологов.

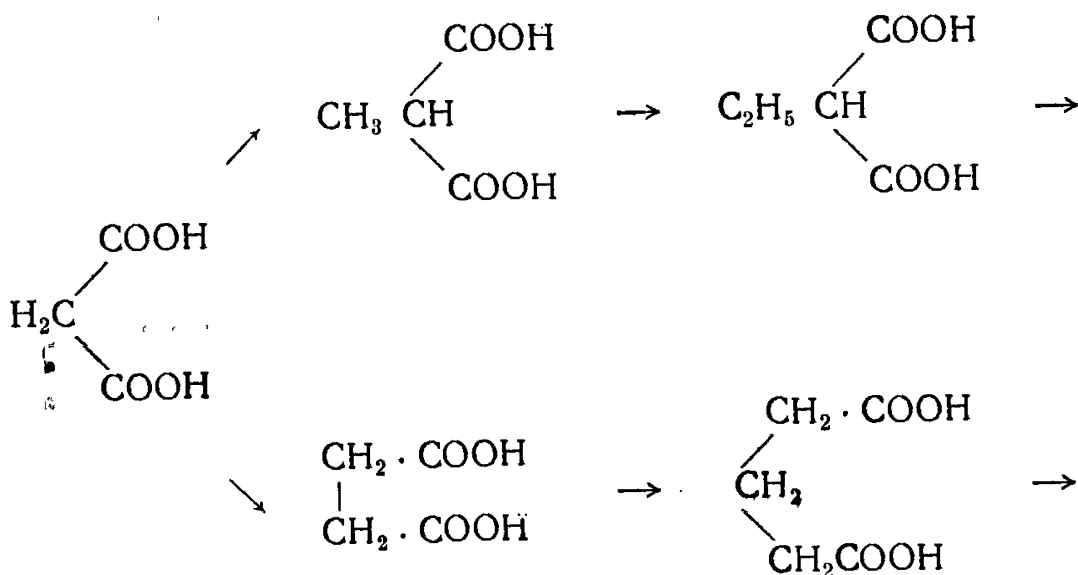
Несомненно, что явление изомерии, как это подчеркивал Бутлеров, ставит предел структурной гомологии, ограничивает применение рядовой классификации. В самом деле, было бы

пустым формализмом рассматривать в качестве структурных гомологов, например, следующие два соединения:



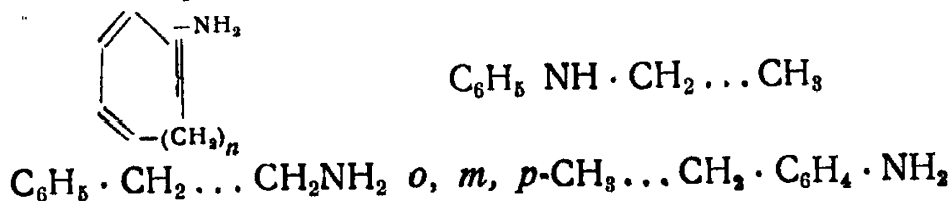
Здесь можно применять понятие гомологии лишь в самом ориентировочном, жераровском, смысле, исходя из брутто-формул.

Каждое данное соединение может явиться исходной формой для различных видов гомологии. Например, для малоновой кислоты возможны такие ряды:



Одно и то же органическое соединение может быть членом одновременно нескольких гомологических рядов. Вопрос о том, какое соединение является гомологом А, поставленный в общей форме, в большинстве случаев не имеет смысла. Анализ гомологии должен быть конкретным, и в этом случае нам обычно открывается много способов построения гомолога вещества А.

Рассмотрим на конкретном примере, как применяется приведенное нами определение гомологии. В качестве исходного соединения возьмем анилин. На основании формальных структурных представлений возможны следующие пути внедрения алкиленового радикала в это соединение:



Установим, какие же из взятых рядов соединений действительно являются гомологами анилина.

Несомненно, что не могут быть гомологами анилина соединения типа циклогептатриена. Циклогептатриен, в отличие от бензола, обладает резко ненасыщенным характером. Внедрение алкиленовой группы в бензольное кольцо полностью нарушает качественную специфичность ароматических связей.

Замещение водорода у азота также не дает гомологического ряда, включающего исходное соединение. N-алкилзамещенные анилина по своим химическим свойствам резко отличны от самого анилина. Первым членом гомологического ряда моноалкилзамещенных анилина является метиланилин, а не анилин, поскольку в молекуле последнего не представлен углеродный атом, претерпевающий дальнейшее развитие в гомологический ряд.

Внедрение радикала в связь C—N также не приводит к образованию гомологического ряда, включающего анилин. При таком внедрении исчезает ароматическая аминогруппа и возникает ряд соединений с характером жирных аминов. В данном случае происходит нарушение первоначального характера связи. Согласно современным представлениям, в анилине имеет место своеобразное взаимодействие аминогруппы и бензольного ядра. Это взаимодействие проявляется в физических свойствах: дипольный момент анилина равен 1,55, в то время как дипольный момент связи аминогруппы с алифатическим третичным углеродным атомом равен 1,23.

По своим химическим свойствам анилин также отличен от бензиламина и подобных ему соединений. Анилин является слабым основанием, в то время как бензиламин способен поглощать углекислоту из воздуха. Константы диссоциации для соединений данной группы имеют следующие значения:

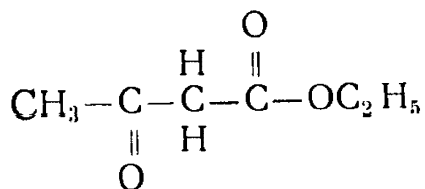
Анилин	$4,6 \cdot 10^{-10}$
$C_6H_5 CH_2 NH_2$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5 (CH_2)_2 NH_2$	$6,8 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5 (CH_2)_3 NH_2$	$15,9 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5 (CH_2)_4 NH_2$	$24,8 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5 (CH_2)_5 NH_2$	$30,6 \cdot 10^{-5}$

Если учесть, что константа диссоциации для метиламина равна $4,2 \cdot 10^{-4}$, то станет ясно, что ряд бензиламина родственен алифатическим аминам, а не анилину. Многочисленные химические реакции подтверждают это.

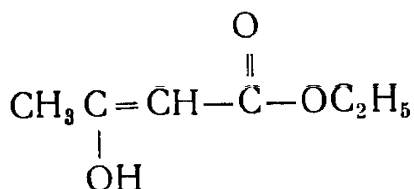
Действительными гомологами анилина являются соединения, содержащие алкильный радикал в виде заместителя в

бензольном кольце. В данном случае внедрение алкиленового радикала совершается так, что при этом разрывается типично ковалентная связь С—Н. При этом оказывается, что химические свойства подобных гомологов аналогичны свойствам анилина, а физические свойства закономерно изменяются.

Данное нами определение гомологии наталкивается на ряд трудностей. Например, подлежит выяснению, будет ли соединение $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ гомологом ацетоуксусного эфира $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, учитывая, что в ацетоуксусном эфире имеется своеобразная комбинация карбонил



В результате этой комбинации ацетоуксусный эфир может существовать в следующей таутомерной форме (энол):



Быть может следует сказать, что ацетилпропионовый эфир является гомологом лишь кетоформы ацетоуксусного эфира. В данном случае решение вопроса о гомологии возможно лишь после выяснения всех особенностей связей ацетоуксусного эфира.

Следует помнить указание Энгельса, что всякое определение страдает ограниченностью: «Единственным реальным определением является развитие самой сути дела, и оно уже не есть определение» *.

Поскольку органическая химия будет бесконечно развиваться, открывая новые закономерности вещества, глубже познавая природу химической связи, полнее раскрывая взаимосвязь различных классов соединений, постольку и понятие гомологии необходимым образом будет меняться и обогащаться.

На примере такого, казалось бы, простого явления, как гомология, ясно видна неисчерпаемость явлений природы, бес-

* К. Маркс, Ф. Энгельс. Соч., т. XIV, стр. 362.

конечное богатство форм существования материи. Какими странными кажутся на этом фоне рассуждения о границах природы, о границах познания. Со всей решительностью следует отвергнуть утверждение Б. Кедрова о том, что «мы обнаруживаем и наблюдаем принципиальную достижимость объективно существующих границ самой природы как предмета нашего познания» *. В действительности нет границ мощи человеческого познания, способного раскрыть самые сложные и глубокие закономерности бесконечно сложного материального мира...

В заключение рассмотрим хотя бы на нескольких примерах, как обнаружение гомологии в органической химии способствовало открытию важных закономерностей в других областях естествознания.

Представление о гомологических рядах первоначально возникло в биологии. Здесь оно выражало единство строения органов животных и приводило к мысли об их эволюционном развитии. Жерар перенес это понятие в органическую химию, назвав им ряды усложнения органических соединений.

Такое взаимное влияние наук продолжалось и в последующее время. Быстрое и успешное развитие понятия гомологии в органической химии оказывало и продолжает оказывать в свою очередь влияние на смежные науки, толкает научную мысль на поиски в других областях аналогичных закономерностей. Установление гомологии в органической химии сыграло известную роль в истории периодического закона элементов. Е. Рабинович и Э. Тило пишут в своей книге «Периодическая система элементов»: «Исследование органических соединений... привело к заключению, что среди них могут быть установлены так называемые «гомологические ряды», в которых молекулярные веса возрастают от члена к члену на постоянную величину, например, особенно часто на 14 (группа CH_2). Исходя из этого, Петтенкофер пробовал установить, не существует ли аналогичных соотношений между эквивалентными весами элементов. В своей появившейся в 1850 г. работе «О правильных расстояниях между эквивалентными числами так называемых простых радикалов» он показывает, что разности между эквивалентными весами аналогичных элементов очень часто представляют собой целые кратные одного и того же числа» **.

Петтенкофер, пытаясь обнаружить гомологические закономерности у элементов, приводит следующую таблицу:

* Б. Кедров. Энгельс и естествознание, стр. 147.

** Е. Рабинович и Э. Тило. Периодическая система элементов, М.—Л., 1933, стр. 49.

Элемент	Атомный вес	Разность	
Mg	12,7	7,93	1×8
Ca	20,00	23,92	3×8
Sr	43,92	24,62	3×8
Ba	68,54		

Подобного же рода сравнения пытался делать Дюма, сопоставляя с органическими радикалами группы аналогов:

Li	Mg	P	O
Na	Ca	As	S
K	Ba	Sb	Se
	Sr	Bi	Te

Менделеев часто сравнивал группы близких элементов с гомологическими рядами. Он писал, например: «Давно известно, что такие гомологические элементы, как калий, рубидий, цезий или кальций, стронций, барий или фосфор, мышьяк, сурьма и т. п., представляют постепенность в изменениях удельных объемов с изменением атомного веса» *.

Однако Менделеев подчеркивал, что закономерности химических элементов отличны от закономерностей гомологических рядов. «Во всяком случае, я полагаю,— писал он,— что между рядами элементов и гомологическими рядами существует не близкое, но лишь отдаленное сходство, как это для меня очевидно из изучения физических свойств одной группы» **.

Менделеев указывал, в чем же состоит отличие рядов элементов от гомологических рядов. Установив шесть групп элементов, он пишет о них: «Эти шесть групп ясно показывают, что между естественными свойствами элементов и величиной их атомного веса существует некоторое точное отношение. Не должно, однако, думать, что такое отношение составляет подобие гомологии, по той простой причине, что для элементов, паи которых с точностью определены, не существует настоящей гомологической разницы» ***.

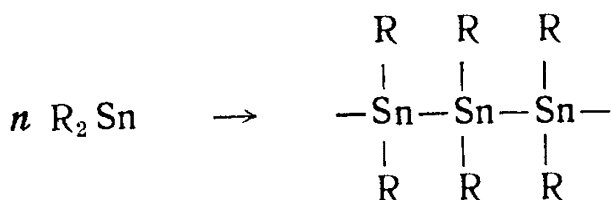
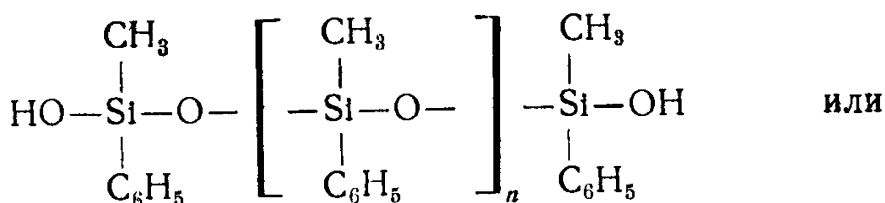
Открыв периодический закон элементов, Менделеев блестящим образом подтвердил закон диалектики о переходе количественных изменений в качественные. Гомология также представляет собой замечательный пример подобных переходов.

В настоящее время в области неорганической химии открыты явления, напоминающие гомологию (конечно, без ее специфического качественного значения, которое она имеет в химии органических соединений). Успехи элементо-органического синтеза привели к созданию рядов типа

* Д. И. Менделеев. Сборник «Периодический закон», стр. 24.

** Там же, стр. 89.

*** Там же, стр. 11.



Термин гомология прочно входит в обиход биохимиков. Здесь его часто применяют скорее в биологическом, нежели химическом смысле. Вот что пишет, например, Флоркэн в своей книге «Биохимическая эволюция»: «Можно сказать, что биохимические вещества гомологичны, если в их химическом строении имеются более или менее ясные черты сходства, которые объединяют их в одну группу. Если мы рассмотрим группу аналогичных веществ, например, переносчиков кислорода (гемоглобины, хлорокруорины, гемоцианины, гемэритрины), мы сможем обнаружить у них некоторые гомологии». И далее: «Гемоглобин позвоночных, или гемоглобин в собственном смысле слова, имеет молекулярный вес около 70 000. Известно, что Сведберг, определивший для многих белков молекулярные веса, наблюдал, что величина последних всегда кратна 17 600, как если бы белки были полимерами одной основной единицы этого молекулярного веса. Собственно гемоглобин содержит четыре таких единицы. В этом заключается его отличие от других гемоглобинов.

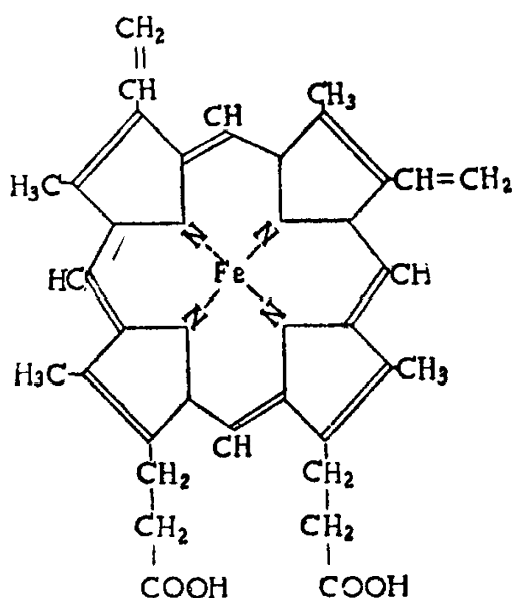
У беспозвоночных гемоглобины никогда не имеют молекулярного веса, равного четырем единицам, наоборот, число этих единиц иное и меняется от одного гемоглобина к другому (Arca — 35 200, Chironomus — 35 200, Daphnia — 422 000, Planorbis — 1 690 000, Arenicola — 3 380 000). На этом основании можно различать гемоглобины беспозвоночных, или эритрокруорины, от гемоглобинов позвоночных... Эритрокруорины образуют группу значительно менее однородную, чем гемоглобины позвоночных. Однако, как было показано много раз, и те и другие являются производными одного и того же гема, а именно, протогема:

Очень небольшие различия, не выходящие за пределы узких групп животных, обусловлены свойствами белковой части молекулы переносчика.

Таким образом, ясно видно, что гемоглобины не являются всегда идентичными веществами, как молекулы хлористого

натрия или мочевины. Имеются разновидности гемоглобина, и среди этих разновидностей можно различить новый биохимический вид, которому дано наименование эритрокруорина. Таким образом, здесь мы встречаемся не с идентичностью молекул, но с более или менее выраженной гомологией» *.

Здесь мы видим попытку установить гомологию на основе некоторых качественных особенностей сравниваемых веществ и приблизительной оценки их количественного состава. В основе указанной здесь и пока еще робко намеченной гомологии лежит, быть может, единство каких-то общих физиологических

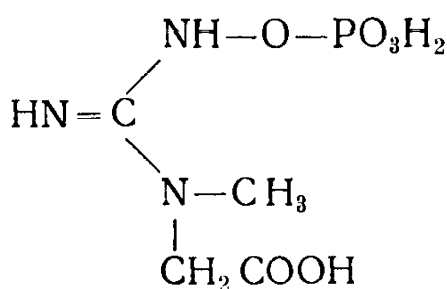


процессов, происходящих как у позвоночных, так и у беспозвоночных.

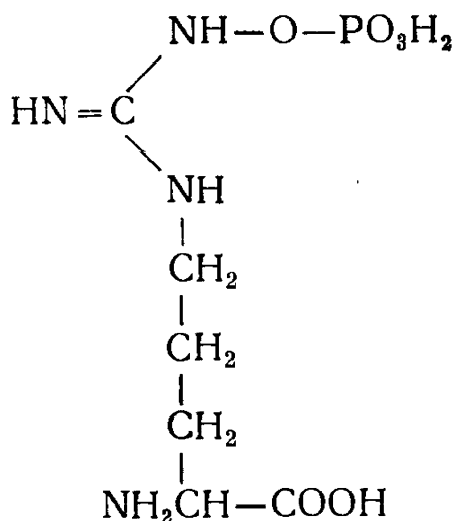
Биохимия знает гомологию и в точном химическом смысле.

Интересные, но еще далеко не выясненные нити связывают различные физиологически важные гомологические вещества с глубокими проблемами биохимической эволюции. Флоркэн описывает следующий факт. Процесс фосфорилирования гликогена свойствен для мышечных тканей всех животных как позвоночных, так и беспозвоночных. Однако позвоночные и беспозвоночные имеют различные источники фосфорной кислоты для осуществления этого процесса: первые — фосфокреатин, а вторые — фосфоаргинин:

* М. Флоркэн. Биохимическая эволюция, М., 1947, стр. 33, 36, 37.



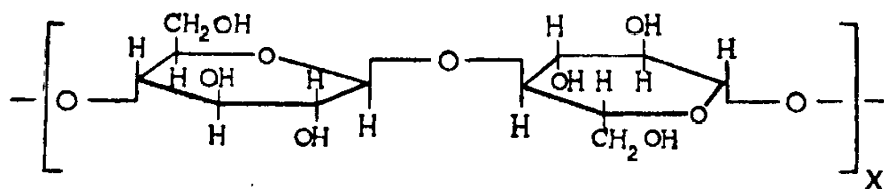
фосфокреатин



фосфоаргинин

Как видно, здесь имеет место случай гомологии. Флоркэн делает отсюда вывод, что «наличие гомологии между биохимически составными частями указывает на возможность эволюционного родства» *.

Ряды с очень сложными модулями играют важную роль в жизнедеятельности растений и животных. Целлюлоза растений, как показали рентгеноструктурные исследования, представляет собой высокополимерную систему, в основе которой лежит следующее циклическое звено:

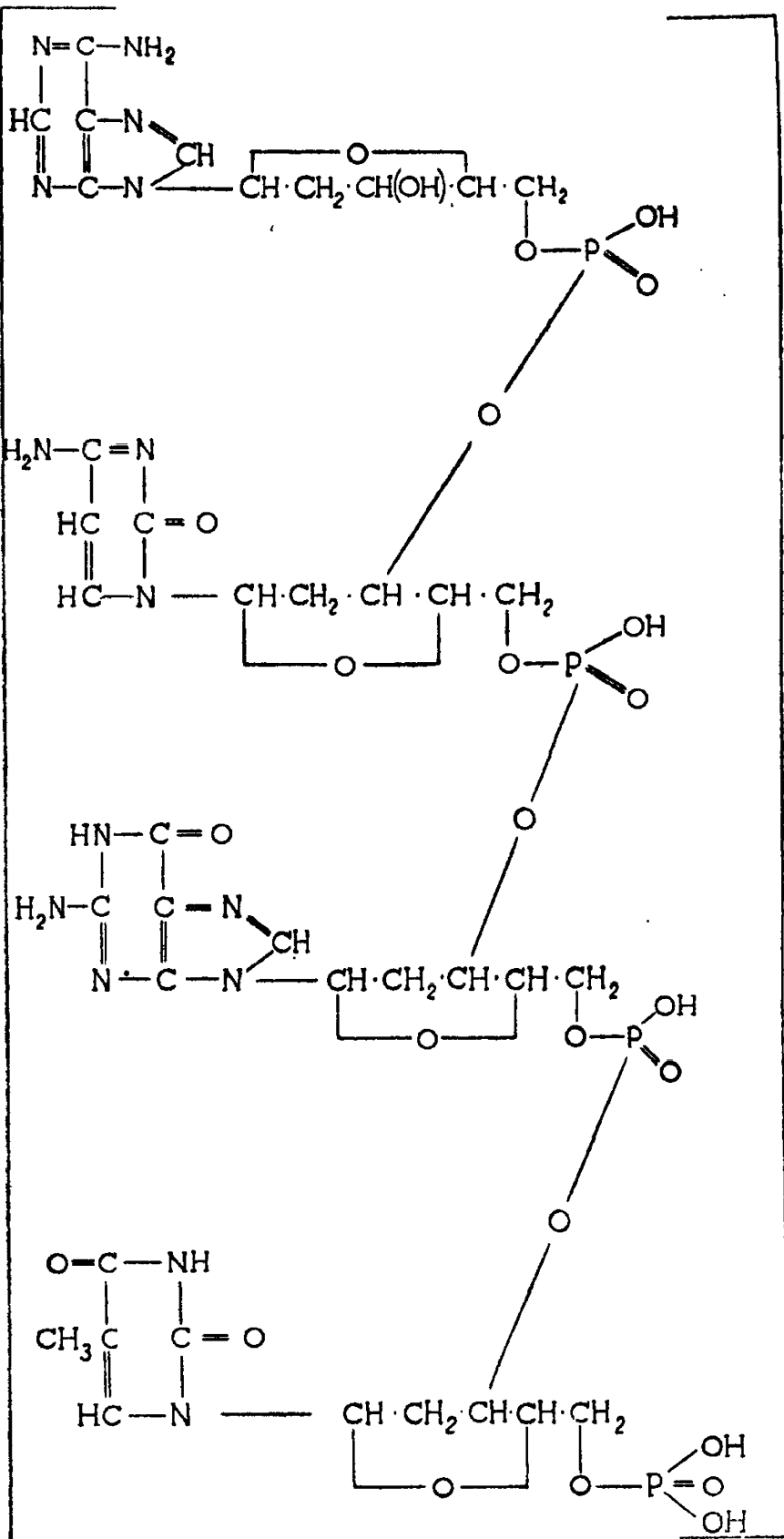


Новейшие работы в области белковых веществ позволили установить, что важная составная часть клеточных ядер — тимонуклеиновая кислота является сложнейшей системой, содержащей от 500 до 1000 остатков следующего строения **:

Исследование белков привело к обнаружению, хотя и в не всегда четкой форме, явлений периодичности в строении белковых молекул. Первоначально Сведберг, определяя молекулярные веса различных белков методом ультрацентрифугирования, обнаружил, что молекулярные веса самых различных белков являются кратными некоторой определенной величине.

* Там же стр. 42, 43.

** Advances in Protein Chemistry, т. I (1944), стр. 218.



Дальнейшие исследования привели биохимиков к мысли, что аминокислоты в белках располагаются с известной периодичностью. Так, Бергман создал «периодическую гипотезу» строения белков, установив кратные соотношения аминокислот в молекуле. Например, в глубине 1 молекула лизина приходится на 16 молекул аминокислот, молекула гистидина встречается в отношении 1 : 18, аспарагиновая кислота — 1 : 36, тирозин — 1 : 48 и т. д.

Высшие формы гомологии каким-то, еще неясным, образом связаны со свойствами живого вещества и с его эволюцией. Во всяком случае такая форма развития вещества, при которой образование нового качества достигается повторением определенных структурных единиц, наблюдается не только в области собственно органической химии, но в невероятно усложненной и обогащенной форме обнаруживается в химических структурах живого вещества.

Понятие гомологии протягивает какие-то, пока еще неясные, нити от органической химии через биохимию к биологии. Здесь проглядывают некоторые общие закономерности развития, общие пути усложнения вещества.

Естествоиспытатели, как свидетельствуют приведенные факты, используют понятие гомологии для обозначения развития материи путем перехода количественных изменений в качественные, когда на высшей стадии развития повторяются черты низших, исходных форм.

Использование понятия гомологии в различных областях естествознания свидетельствует о том, что процесс познания природы, осуществляющийся в самых разнообразных областях науки, имеет общие черты, отражающие типичное в самом объекте познания.

Мы рассмотрели историю возникновения понятия гомологии, показали, как наука раскрывает ее сущность, определяет ее место в процессе усложнения вещества.

Гомология в органической химии является одной из основных форм развития соединений углерода. В ней проявляются все особенные свойства углерода: четырехвалентность, прочность и вместе с тем подвижность связей, способность образовывать цепи атомов.

В гомологических рядах представлен особый тип дискретности материи. Если внутри атома единицей дискретных изменений являются ядерные частицы (протоны и нейтроны), если в неорганической химии такими дискретными единицами являются атомы, то гомологические ряды органических соединений знаменуют собой более высокий тип усложнения вещества, когда единицей дискретности, мерой перехода от одного соединения к другому становится атомная группа (CH_2). Мы констатировали, что при дальнейшем развитии материи эти атомные группы становятся все сложнее, богаче, разнообраз-

нее. Обычная гомология может проявиться и на этих, более высоких стадиях, но уже не в качестве основного процесса развития, а лишь как второстепенная форма. Описанный процесс усложнения вещества подтверждает мысль Энгельса, что материя не «просто дискретна, а что дискретные части являются различными ступенями, ...различными узловыми точками, обуславливают различные качественные формы бытия» *.

Гомология есть специфический вид перехода количественных изменений в качественные, когда при этих изменениях сохраняется некоторая общая качественная особенность ряда, выраженная в его функции. Гомологический ряд является как бы серией ступеней развития внутри большой ступени, связанной с изменением функции. Вместе с тем внутри гомологического ряда наблюдаются еще более мелкие скачки в свойствах отдельных соединений или групп веществ.

Подавляющее большинство соединений органической химии способно давать множество самых различных гомологических рядов. За счет этого достигается исключительное богатство органических соединений. Образующиеся гомологические ряды дают огромное разнообразие в изменении химических и физических свойств своих членов.

История понятия гомологии отражает ход человеческого познания, углубляющегося от явления к сущности и от сущности менее глубокой к более глубокой.

Понятие гомологии, отразившее в сознании человека объективную закономерность природы, само явилось не только продуктом познания, но и инструментом познания. Найдя эту закономерность, органическая химия получила возможность создавать бесчисленные гомологические вещества, предсказывать пути их синтеза и свойства.

Раз возникнув и оформившись, понятие гомологии не застыло. Оно изменяется в связи с общим развитием науки. В настоящее время, когда органическая химия вплотную подошла к выяснению природы химической связи, понятие гомологии не может строиться на устаревших формально-структурных представлениях, а должно базироваться на новом учении о химической связи.

В настоящей работе была сделана попытка дать такое определение гомологии, которое соответствовало бы достигнутому уровню науки и базировалось бы на современной теории химической связи.

«Человеческое мышление по природе своей способно давать и дает нам абсолютную истину, которая складывается из суммы относительных истин. Каждая ступень в развитии науки прибавляет новые зерна в эту сумму абсолютной исти-

* К. Маркс, Ф. Энгельс, Соч., т. XIV, стр. 513.

ны, но пределы истины каждого научного положения относительны, будучи то раздвигаемы, то суживаемы дальнейшим ростом знаний» *. Это означает в нашем случае, что с дальнейшим развитием науки потребуются новый анализ, новое исследование, уточнение и углубление понятия гомологии, которое никогда не может быть дано в какой-то абсолютной, окаменевшей форме.

* В. И. Ленин. Соч., т. 14, изд. 4-е, стр. 122.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
История открытия гомологии	8
Критика современных теорий гомологии	32
Место гомологии в развитии органического вещества	59

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета*

Редактор **А. П. Терентьев**
Художник **Б. Н. Гутентог**
Тех. редактор **Н. С. Орлова**

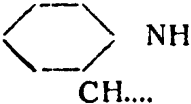
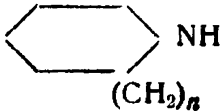
*

Сдано в набор 21.IV.1950
Подписано в печать 14.IX.1950
Т 07247 Объем 6 п. л. Уч. изд. 6
Тираж 3000 экз. форм. бум. 60×92
Изд. № 72 Заказ 767

*

Типография издательства МГУ,
Моховая, 9.

О П Е Ч А Т К И

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
12	5 снизу	$C.... H_2$	CH_2
43	формула		
71	в рисунке	(см. стр)	(см. стр. 66)
87	6 снизу	протогема:	протогема (см. ф-ла стр. 88)
89	7 снизу	строения **:	строения (ф-ла стр. 90).**