

О работах Льва Александровича Чугаева

по оптическим свойствам химических соединений.

А. Гринберга.

Очерк деятельности Льва Александровича Чугаева был бы не полон, если бы не упомянуть об его работах в той области, которую известный итальянский физик-химик Назини предложил назвать оптической химией, т.-е. в той области, которая теоретически и экспериментально связывает химический состав и строение различных веществ с их оптическими свойствами: преломлением, поглощением, вращением плоскости поляризации и т. п.

Интерес покойного Льва Александровича к этой отрасли химии являлся, повидимому, отражением глубокого интереса к стереохимическим проблемам вообще.

Самое начало научной деятельности Л. А. совпало с периодом расцвета стереохимии в широком смысле этого слова. Достаточно указать на то, что вторая половина 90-х годов прошлого столетия — время, когда Л. А. начинал свою научную карьеру, ознаменовалось усиленной разработкой и проверкой гипотезы Гюи, столь заманчиво обещавшей одним ударом покончить со всеми вопросами, связанными с величиной и знаком вращения у различных оптически-деятельных тел.

Одновременное распространение стереохимических воззрений на область неорганической химии, осуществленное Вернером, интересные работы Коттона, стремившегося найти объяснение односторонней симметрии биофотохимических процессов в царстве растений, наконец, работы Эмилия Фишера — все это, вместе взятое, повлияло на Л. А. и побудило его обратиться к разработке структурно-стереохимических проблем. В разработке же таких вопросов помимо методов общехимических большую роль играют методы оптические. И вот мы видим, что уже в 1897 и 1898 г.г. в „Berliner Berichte“ появляются статьи Л. А. Чугаева по вопросу о влиянии ассоциации растворителя на вращательную способность растворенного вещества¹⁾. Почти одновре-

¹⁾ L. Tschugaeff B, 31, 360; *ibid.* 31, 2451.

менпо появляются работы о влиянии относительного положения инактивного заместителя и центра оптической деятельности на вращательную способность результирующего соединения („правило Чугаева“) ¹⁾, по вопросу о триболюминесценции ²⁾, а также исследования над фосфоресцирующими бактериями ³⁾.

Изучая явление триболюминесценции, Л. А. стремился найти какую-нибудь связь между химической конституцией и способностью вещества к триболюминесценции, т. - е. к свечению, обусловленному нарушением его механической целостности.

Я приведу краткие результаты этой работы словами самого Л. А. „всего было изучено 510 веществ, из них триболюминесцирующих оказалось 127, т. - е. около 25%. Триболюминесценция оказалась по преимуществу присущей углеродистым (органическим) соединениям, среди которых она была замечена в 30% всех исследованных случаев, между тем как среди неорганических тел она представляет сравнительно редкое явление (около 5%).

Далее было отмечено то обстоятельство, что явлению триболюминесценции благоприятствует наличие замкнутых (циклических) группировок углеродных атомов, кроме того еще специальным образом некоторые радикалы, например, OH, CO и особенно вторично и третично связанный азот.

Наконец, я мог еще установить замечательную правильность, вскользь указанную уже Andreoschi, согласно которой, если триболюминесценция появляется среди оптически изомерных соединений, то светятся оба антипода в отдельности, рацемозная же комбинация их лишена способности триболюминесцировать“.

Последняя правильность, имевшая в свое время значение лишь эмпирически установленного факта, в настоящее время приобретает значительный интерес в связи с теорией рацематов Пфейфера ⁴⁾ (рацематы рассматриваются, как молекулярные соединения) и исследованиями Rosenbohm'a ⁵⁾, установившего, что рацематы обладают меньшим удельным магнетизмом, нежели соответствующие оптические антиподы.

Работы над фосфоресцирующими бактериями были предприняты Л. А. в бытность его ассистентом Бактериологического Института при Московском Университете, директором которого состоял известный

¹⁾ Л. А. Чугаев. В. В. 31, 360, 1775, 2451; Ж. Р. Х. О. 29, 122, 227, 30, 18, 51, 188, 217.

²⁾ Л. А. Чугаев. В. В. 34, 1821. Работы из лаб. Бакт. Инст. при Московском Univ. за 1904 г.

³⁾ Л. А. Чугаев. Русский Архив Патологии, 1900 г.

⁴⁾ P. Pfeiffer. В. В. 47, 1580.

⁵⁾ Rosenbohm. Ztschr. für physik. Ch. 43, 1919.

русский бактериолог Г. Н. Габричевский. Предметом изучения было выяснение роли галофилии, столь характерной для фотобактерий морского происхождения.

Результаты исследования показали, что самое явление галофилии отнюдь не стоит в связи со специфическим действием ионов Na и Cl, и что морские фотобактерии (в частности *Photobacterium phosphorescens* Beyerincki) прекрасно развиваются на питательных средах, в которых NaCl заменяется различными другими солями. Таким образом, из опытов Л. А. Чугаева вытекает, что феномен галофилии не стоит в непосредственной связи с химической природой солей питательного субстрата, но обусловлен, главным образом, тенденцией к поддержанию осмотического равновесия между плазмой бактериальной клетки и окружающим раствором. Достоинно внимания то обстоятельство, что в своей работе Л. А. приводит очень красивую светящуюся реакцию для распознавания *Bact. coli commune* от *Bact. typhi abdominalis*, т.-е. той самой бактерии, от которой ему было суждено преждевременно погибнуть.

Вышеприведенные работы, а также некоторые другие, на которых я не буду останавливаться за недостатком места, относятся к первой стадии научной деятельности Л. А. Они не относятся непосредственно к двум главным направлениям его дальнейшего научного творчества: химии терпеновых производных и комплексных соединений. Между тем, именно выдающиеся исследования в области химии терпенов дали Л. А. в руки ряд новооткрытых соединений, оказавшихся весьма приспособленными для развития учения об аномальной вращательной дисперсии.

Для того, чтобы оценить работы Л. А. в области учения о ротационной дисперсии придется несколько остановиться на истории и теории этого явления. Самое явление аномальной вращательной дисперсии было открыто еще Био в 1838 г.¹⁾

Большинство бесцветных оптически-деятельных тел показывает, так называемую, нормальную вращательную дисперсию, т.-е. величина угла вращения непрерывно возрастает с уменьшением длины волны луча. Дисперсионные коэффициенты (отношение $\frac{\alpha_r}{\alpha_c}$) для этого класса веществ обычно лежат в пределах 1,8-2. В тех же случаях, когда вращательно-дисперсионная кривая, выражающая зависимость между длиной волны λ и углом вращения α , имеет максимум, проходит через 0, или же углы α убывают с уменьшением λ , мы имеем аномальную вращательную дисперсию. Как величина вращения, так и величина дис-

¹⁾ Biot. Mém. de l'Acad. 15 93. (1838).

персионного коэффициента для тел, обнаруживающих аномальную ротационную дисперсию, в сильной степени зависят от внешних факторов (температуры, природы растворителя), так что одно и то же тело может, в зависимости от условий, являться то нормально, то аномально вращающим.

Первые примеры аномальной дисперсии были, как уже сказано, открыты Био, и он же объяснил, что это явление обуславливается тем, что находящееся в растворе деятельное вещество не является химически однородным. На примере смеси правовращающей камфоры и левовращающего терпентинного масла Био показал, что два вещества, обладающие порознь нормальной вращательной дисперсией, могут при смешении дать, благодаря суперпозиции, аномально вращающую смесь. Для того, чтобы подобное явление могло иметь место, необходимо только, чтобы для одного и того же λ величины вращения для обоих компонентов смеси различались бы как по абсолютной величине, так и по знаку. Случаи аномальной дисперсии, в которых аномалия объясняется неоднородностью активного вещества, относятся к так называемому, типу Био. Тел с аномальным вращением, относящихся к типу Био, известно не много. Примером их может служить 1-ментол изоментон,

В 1896 г. известный французский ученый Коттон¹⁾ указал на новый тип аномальной вращательной дисперсии, наблюдающейся у окрашенных соединений, обладающих полосами поглощения в видимом спектре. У таких соединений дисперсионная кривая проходит через максимум в непосредственном соседстве с полосой поглощения и, следовательно, меняет знак. Коттон же показал, что это явление стоит в тесной связи с вращательным дихроизмом.

Однако, как сам Коттон, так и другие исследователи (Mc Dowell, Grossmann), занимавшиеся этим видом аномальной дисперсии, не имели в руках химически чистых веществ. Самое явление наблюдалось Коттоном на весьма сложных комплексных тартратах тяжелых металлов, выделить которые в чистом виде не удалось.

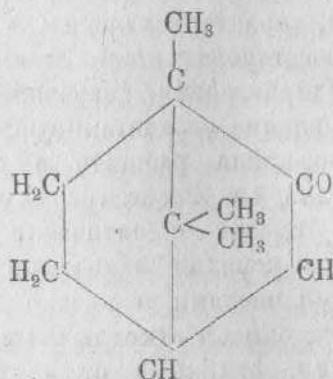
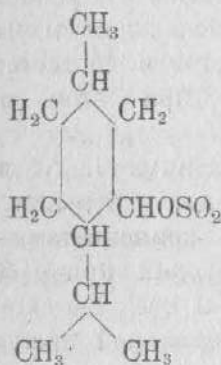
Эту задачу (получение в химически индивидуальном виде соединений, характеризующихся Коттоновским типом аномальной дисперсии) удалось разрешить Льву Александровичу с помощью открытых им ксантогеновых эфиров. Параллельное изучение поглощения и ротационной дисперсии метиловых и этиловых эфиров ментил-, борнил- и фенхилксантогеновой кислот, а также соответствующих тиоуретанов,

¹⁾ A. Cotton. Recherches sur l'absorption et la dispersion de la lumière par les milieux doués du pouvoir rotatoire. Thèse Paris, 1896.

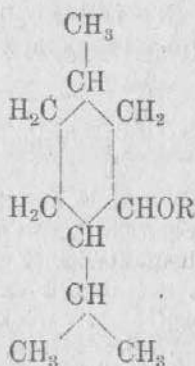
Лев Александрович Чугаев предположил, что возможно получить такое соединение, в котором аномалия типа Био заключалась бы интрамолекулярно.

С теоретической точки зрения такое соединение должно удовлетворять двум условиям: 1) в нем должны быть 2 противоположно-вращающих атома углерода и 2) для обоих центров асимметрии $\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_C}$

должно иметь не одинаковую величину. Опыт блестяще подтвердил ожидания теории, и подобное соединение действительно удалось синтезировать. Первым из таких соединений явился l-ментил $\alpha\beta$ камферсульфонат:

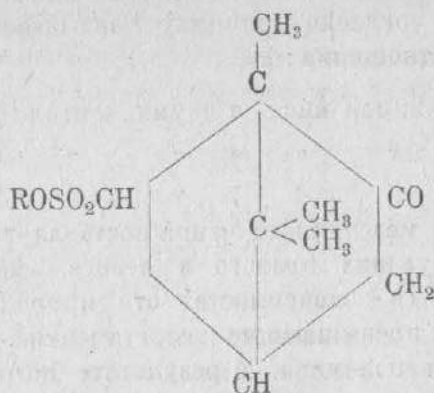


Предварительными опытами было показано, что эфиры l ментола с неактивными кислотами типа:



обладают нормальной дисперсией, вращают влево, величина дисперсионного коэффициента колебалась, как и полагается для нормально вращающих соединений, в пределах 1, 94-2. Совершенно

также эфиры $\alpha\beta$ камферсульфоновой кислоты с инактивными алко-
голями вида:

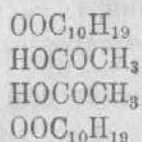


обнаружили нормальное правое вращение и $\frac{\alpha_D}{c} = 2,5$.

Если удовлетворить только одному из вышеуказанных теорети-
ческих условий для возможности получения аномально-вращающего
продукта, т.е., например, комбинировать l ментол с l β камферсульфо-
новой кислотой или d ментол с d β камферсульфоновой кислотой, то
получаются соединения, обнаруживающие нормальную вращательную
дисперсию.

В связи с только-что цитированными работами Лью Алексан-
дровичу пришлось столкнуться с вопросом о границах приложимости
принципа оптической суперпозиции.

Принцип оптической суперпозиции был высказан Вант-Гоффом
еще в 1875 г. и заключается, как известно, в том, что вращение
соединения, содержащего несколько асимметрических атомов угле-
рода, равно алгебраической сумме парциальных вращений. Принцип
этот был подтвержден экспериментальными работами школы Гюи, а
также Вальденом и не возбуждал никаких сомнений до 1905 г. Однако,
в 1905 и 1906 г.г. он подвергся почти одновременной серьезной
критике в работах Розанова ¹⁾ и Паттерсона ²⁾. Паттерсон приготовил
диментил-диацетильные эфиры обоих оптически-деятельных винных
кислот, а также мезовинной кислоты и исследовал их вращение.



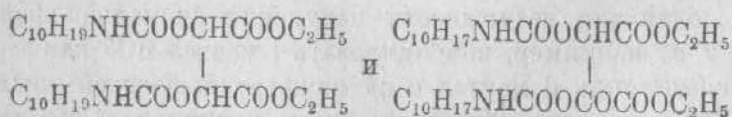
¹⁾ Rosanoff. Ztschr. für physik Ch. 56, 565 (1906)

²⁾ Patterson. Journ. chem. Soc. 89, 1039: 91, 705

Если обозначить парциальное вращение каждого из ментильных радикалов через М, а каждого из асимметрических углеродов винной кислоты через А, то, согласно принципу Вант-Гоффа, должны иметь место следующие соотношения:

Для комбинац.	d	винной кисл.	с двумя ментил.	$[\alpha]^d = +2A + 2M.$
"	"	l	" " " "	$[\alpha]^e = -2A + 2M.$
"	"	мезо	" " " "	$[\alpha]^i = 2M.$

Итак, вращение мезовинного эфира составляет ровно полусумму вращений соответствующих правого и левого эфира. Между тем, Паттерсон получил (в зависимости от природы растворителя) величины на 8-18%, превышающие теоретические. По этому поводу возникла оживленная полемика, в результате которой Л. А. Чугаев предпринял совместно с А. А. Глебко¹⁾ новую экспериментальную проверку принципа Вант-Гоффа, воспользовавшись, как материалом, комбинациями l ментил и d-фенхилизоцианата с d, l и i-винной кислотой, т.-е. соединениями вида:



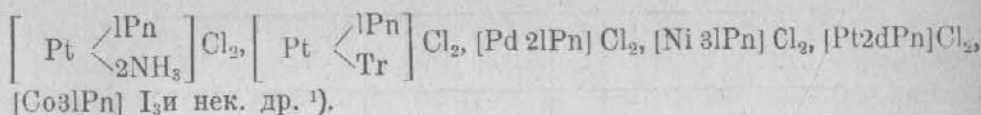
Как легко видеть, эти соединения отличаются от соединений Паттерсона тем, что оптически-деятельные радикалы введены не в карбоксильные, но в гидроксильные группы винной кислоты. Поляриметрическое исследование этих соединений показало, что если и не наблюдается полного совпадения найденных данных для вращения уретана, отвечающего мезовинной кислоте, с вычисленными по вращению уретанов обоих оптических антиподов, то все же цифры настолько близки (при том для всего спектра), что можно считать принцип оптической суперпозиции справедливым, во всяком случае в первом приближении.

Весьма значительный интерес представляют работы, предпринятые Л. А. в сотрудничестве с Соколовым²⁾, по вопросу о введении оптически-деятельных аминов во внутреннюю координационную сферу комплексных соединений. В качестве оптически-деятельных аминов были выбраны l-пропилен-диамин, а также d-пропилен-диамин, впервые выделенный в чистом виде покойным Л. А.

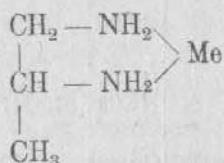
Был приготовлен ряд соединений: $[\text{Pt}2\text{IPn}] \text{Cl}_2, \left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{IPn} \\ \text{En} \end{array} \right] \text{Cl}_2,$

¹⁾ Z. Tschugaeff und Giebko. B. B. 46, 2752.

²⁾ Tschugaeff und Sokoloff B. B. 40, 3461; 42 55.



Изучение оптической деятельности этих соединений показало, что образование циклических группировок (в данном случае пятичленных циклов):



✓ весьма сильно отражается на оптической деятельности вводимого диамина и сопровождается изменением знака вращения. Оказалось, например, что комплексные соединения вышеуказанного типа с лево-вращающим пропилен-диамином показывают сильное правое вращение. Наоборот, комплексы с d-пропилендиамином вращают влево.

Кроме того, было обнаружено, что природа неактивных заместителей во внутренней сфере (аммиака, триметилендиамина) весьма мало отражается на величине молекулярного вращения образующегося соединения, но что эта величина молекулярного вращения определяется числом входящих оптически-деятельных молекул („оптическая суперпозиция“).

$$\begin{array}{ll} \text{Так, } [M]_D \text{ для } \left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{IPn} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{En} \end{array} \right] \text{Cl}_2 = 96^\circ, 28 \\ \text{„ „ } \left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{IPn} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Tr} \end{array} \right] \text{Cl}_2 = 97^\circ, 70 \\ \text{„ „ } \left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{IPn} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{2NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2 = 94^\circ, 14 \\ \text{„ „ } [\text{Pt 2IPn}] \text{Cl}_2 = 192^\circ = 96^\circ \times 2. \end{array}$$

Для полного уяснения всех полученных соотношений я позволю себе привести нижеследующую таблицу:

В ЕЩ ЕСТВО.	P.	d_1^{25}	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
$\text{IPn} = \begin{array}{c} \text{CH}_3, \text{CH}, \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \text{NH}_2 \end{array}$	—	0,8633	— 28,04	— 20°, 79
IPn 2HCl	19,92	1,0575	— 4°, 04	— 59°, 4
$[\text{Pt 2IPn}] \text{Cl}_2$	16,61	1,0958	+ 46°, 37	+ 162°

¹⁾ Pn — пропилендиамин, En — этилендиамин, Tr — триметилендиамин.

ВЕЩЕСТВО.	P.	d_4^{25}	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
$\left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{IPn} \\ \text{2NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	17,47	1,1141	+ 25°,17	+ 94°,14
$\left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{IPn} \\ \text{En} \end{array} \right] \text{Cl}_2$	19,08	1,1195	+ 24°,07	+ 96° 28
$\left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{IPn} \\ \text{Tr} \end{array} \right] \text{Cl}_2$	13,09	1,0747	+ 23°,60	+ 97°,70
$[\text{Pd} \text{ 2IPn}] \text{Cl}_2$	17,68	1,0772	+ 79°,25	+ 258°, 1
$[\text{Ni} \text{ 3IPn}] \text{Cl}_2$	11,04	1,0253	+ 14°,13	+ 54°, 9

Из таблицы можно, кроме вышеприведенных зависимостей, усмотреть также весьма сильное влияние химической природы центрального атома на величину вращательной способности комплекса: в самом деле, наиболее сильное правое вращение наблюдается в случае палладия, затем следует платина, а уже потом — никкель.

Работа эта весьма важна в том отношении, что она непосредственно показывает то влияние, которое оказывает образование циклически построенных комплексов на величину и знак вращения оптически активного тела и дает тем самым экспериментальный базис для объяснения влияния солей тяжелых металлов на вращательную способность различных органических соединений, выдвигавшегося в свое время еще Вант-Гоффом, Вальденом, Лебелем и др.

Но эта же работа выдвигает еще целый ряд весьма интересных задач, например, выяснение вопроса о сравнительной прочности

соединений типа: $[\text{Me} \text{ 2IPn}] \text{Cl}_2$ и $\left[\text{Me} \begin{array}{c} \text{IPn} \\ \text{x}_2 \end{array} \right] \text{Cl}_2$ при различных Me

(металлах) (имеется ли зависимость между величиной изменения вращения и силой, с которой центральный атом удерживает группы, стоящие во внутренней сфере), получение соединений типа:

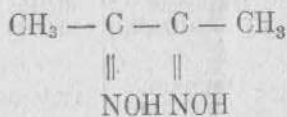
$\left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{IPn} \\ \text{dPn} \end{array} \right] \text{Cl}_2$, долженствующих быть недействительными вследствие внутренней компенсации, и мн. др. Задачи эти намечены к разрешению в лаборатории Общей Химии Петроградского Университета.

Далее, необходимо упомянуть о целом ряде работ, произведенных Львом Александровичем с учениками по применению рефрактометрического метода для решения разнообразных химических проблем. Так, уже в 1900 г. Л. А., сопоставляя опубликованные до того времени данные о рефракции производных триметилена, пришел к

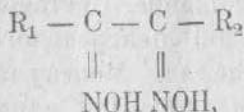
выводу, что оптический инкремент молекулярного преломления, считавшийся со времени работ Брюля, Конради и др. неразрывно связанным с наличием в молекуле соединения кратной связи, наблюдается также и у соединений, заключающих трехчленное углеродное кольцо (производные триметилена¹⁾). Это заключение было впоследствии полностью подтверждено обширными исследованиями Oestling'a²⁾ и послужило толчком для изучения молекулярного преломления циклических соединений.

В работе совместно с П. Г. Коком, Л. А. изучил молекулярную рефракцию холестерина и ряда его производных³⁾.

Полученные Львом Александровичем комплексные соединения некоторых тяжелых металлов с α -диоксимами („диоксимины“) также подвергались разностороннему оптическому исследованию как по рефрактометрическому методу, так и в смысле изучения спектров поглощения. При этом было найдено, что кобальтиаки, содержащие в своем составе диметилглиоксим:



показывают аномальную экзальтацию молекулярной рефракции. Это открытие побудило Л. А. Чугаева предпринять совместно с П. Г. Коком исследование молекулярной рефракции самих диоксимов. Оказалось⁴⁾, что двузамещенные α -диоксимы типа:



где R_1 и R_2 суть жирные радикалы, обнаруживают инкремент молекулярного преломления, приблизительно равный 1,3. Этот инкремент еще значительно возрастает для замещенных диоксимов ароматического характера (напр., бензиддиоксимы). Напротив того для β -и γ -диоксимов наблюдаемая молекулярная рефракция совпадает с вычисленной (см. прилагаемую таблицу).

1) L. Tschugaeff. B. B. 33, 3122 (1900).

2) Oestling. Journ. chem. Soc. 101, 457 (1912).

3) L. Tschugaeff und P. Kock. Lieb. Ann. Band 385, p. 352.

4) L. Tschugaeff et P. Kock. C. r. + 159, p. 256 (1911 r.).

ФОРМУЛА.	Растворитель.	Концентрац. Р.	Молек. рефракц.		Экзальтация. Δ
			Наблюд.	Вычисл.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NOH} \text{ NOH} \end{array}$	Этилов.спирт. ($d_4^{20} = 0,78993$)	8,4290 12,0869	35,26 35,29	34,01	+ 1,27
idem	Пиридин ($d_4^{20} = 0,97958$)	12,0339	35,31	34,01	+ 1,30
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \quad \text{ISO} \\ \text{NOH} \text{ NOH} \end{array}$	Этилов.спирт. ($d_4^{20} = 0,79044$)	9,0778 6,0516	44,52 44,55	43,22	+ 1,32
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NOH} \text{ NOH} \\ \text{Syn.} \end{array}$	Пиридин ($d_4^{20} = 0,97982$)	5,7451	71,69	68,87	+ 2,82
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NOH} \text{ NOH} \\ \text{anti} \end{array}$	Пиридин ($d_4^{20} = 0,97982$)	11,4155	72,32	68,87	+ 3,45
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NOH} \text{ NOH} \end{array}$	Пиридин ($d_4^{20} = 0,97982$)	6,0555 8,0026	34,06 34,31	34,01	+ 0,18
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NOH} \text{ NOH} \end{array}$	Пиридин ($d_4^{20} = 0,97937$)	12,3983	38,45	38,62	— 0,17

Спектрографическое изучение диоксиминов никкеля, кобальта и платины и палладия ¹⁾ дало возможность установить, что эти соединения обладают характерными полосами поглощения в видимом ультрафиолетовом спектре, в то время, как сами по себе α-диоксимы дают лишь одностороннее поглощение. Установлены также некоторые зависимости между природой центрального атома и положением характерной полосы поглощения. Молекулярный вес диоксима почти не влияет на спектр поглощения. При одном и том же комплексном катионе можно варьировать анионы (спектр при этом не изменяется). Если, однако, внести изменения во внутреннюю координационную сферу, то это, в большинстве случаев, отражается на спектре.

Наконец, в самое последнее время Л. А. заинтересовался изучением спектров поглощения комплексных соединений платины в связи с их строением и предложил пишущему эти строки заняться этим вопросом. Работа эта, уже давшая некоторые интересные результаты, продолжается в настоящее время.

Работы Льва Александровича по изучению оптических свойств химических соединений весьма высоко ценились специалистами: так,

¹⁾ Tschugaeff und Glebko. Ztschr. für anorg. Ch. 89, 241.

в марте 1914 г. он по приглашению президиума Faraday - Society в Лондоне прочел доклад: „On anomalous kotabory Dispersion“, напечатанный в „Transactions of Faraday Society“ за 1914 г., а незадолго до войны ему было предложено написать специальную монографию о ротационной дисперсии для Ahrens „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge“. Монография эта не могла быть своевременно напечатана из-за войны, и, повидимому, этим объясняется то, что Лев Александрович не спешил ее закончить.