

**ПРОСТРАНСТВО ИЗОСТЕРНЫХ АНСАМБЛЕЙ КАК ФОРМА
ЕСТЕСТВЕННОЙ СИСТЕМЫ МОЛЕКУЛ**

История химии знает отдельные попытки классификации химических соединений. Этот вопрос волновал еще А.М.Бутлерова, предложившего, под влиянием идей Ш.Жерара, малоизвестный трехмерный вариант естественной систематики органических веществ [1]. Не получил признания труд Н.А.Морозова [2], в котором проводилась любопытная параллель между гомологическими рядами углеводородов и элементами-аналогами по периодической системе. Ушла в прошлое полемика между Ф.М.Шемякиным и Х.Гриммом о приоритете создания естественной классификации соединений [3]. В последние десятилетия вопрос о "переходе от периодической системы атомов к периодической системе молекул" [4] наконец-то поставлен в квантовой химии, однако лишь применительно к двухатомным молекулам [4,5]. Использование ЭВМ в химии с целью создания информационных банков данных и решения задач молекулярного дизайна [6] придает старой проблеме новый оттенок – необходимость поиска единых и удобных критериев родства в молекулярных рядах. В области методики преподавания между химией органической и неорганической отсутствует принципиальное связующее звено, каковым могла бы являться универсальная система молекул.

Таким образом, естественной периодической системы молекул до сих пор не существует. Причина этого заключается, на наш взгляд, в неразработанности самого ее принципа. В отечественной методологии науки проблему молекулярной периодичности рассматривают как еще не решенную [7] и притом "крайне сложную и запутанную" [8]. В настоящей работе предпринята попытка дать принцип построения естественной системы молекул и предложить форму графического ее выражения. Под естественной системой будем понимать (по А.А.Любищеву[9]) такую систему, положение объекта в которой определяет максимальное количество его свойств. Основная идея подхода заключена в формализации интуитивно ясных химикам представлений о молекулярном сходстве и классификации ансамблей сходных между собой молекул. Предлагаемый в результате двумерный вариант систематики позволяет связать особенности строения и химический тип молекулы с местоположением ее в системе.

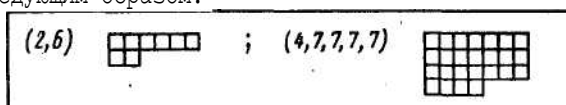
1. Систематика валентных брутто-формул и диаграммы Юнга. Молекулярные типы

Рассмотрим множество всех возможных брутто-формул, для тех химических соединений, которые

- 1) имеют постоянный состав;
- 2) электронейтральны;
- 3) содержат четное число электронов;
- 4) включают атомы только s- и p-элементов.

Каждой такой брутто-формуле поставим в соответствие новый объект - валентную брутто-формулу (далее ВБФ), заменяя каждый элемент номером его группы в периодической системе элементов. Явное удобство введения ВБФ связано с тем, что этот объект передает "родовой тип" молекулярного состава; так, ВБФ вида (2,6) выражает весь подкласс щелочноземельных халькогенидов, а ВБФ (4,7,7,7,7) объединяет все высшие галогениды IV группы.

Очевидно, что ВБФ с математической точки зрения есть не что иное как диаграмма Юнга. Например, указанные выше ВБФ представляются следующим образом:



Длины строк в такой диаграмме отвечают номерам групп q_i входящих в молекулу элементов, а число таких строк N равно числу атомов молекулы. Количество составляющих диаграмму клеток $Z = \sum q_i$ соответствует числу валентных электронов молекулы (для s- и p-элементов номер группы соответствует числу электронов, относимых к валентным).

Любая диаграмма Юнга, а следовательно, и ВБФ, характеризуется, по крайней мере, двумя индексами - Z (число клеток) и N (число строк). Если упорядочить эти индексы по возрастанию и изобразить все множество диаграмм Юнга $\{Y\}$ в виде плоской схемы в координатах (Z, N) (рис. 1), то тем самым будет упорядочено и множество ВБФ ($\{ВБФ\} \in \{Y\}$). Поскольку максимальная длина строки q_i в любой ВБФ не превышает восьми (максимального числа,

Обычные брутто-формулы также представляют собой, вообще говоря, диаграммы Юнга; соответствие между ними и ВБФ является, таким образом, отображением множества диаграмм Юнга на свое подмножество.

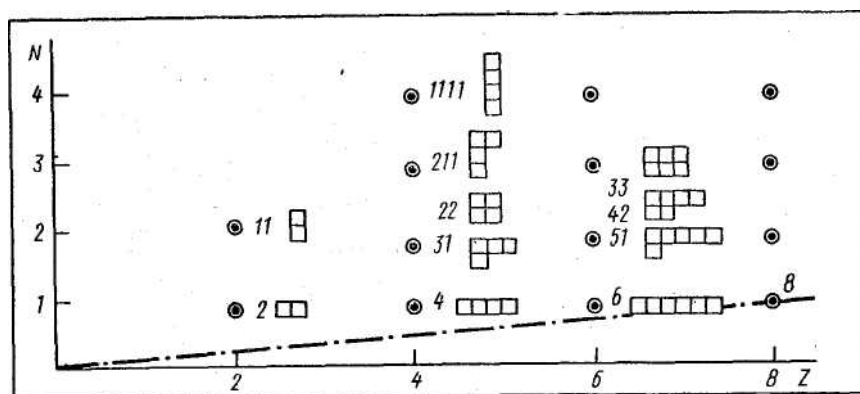


Рис. 1. Размещение диаграмм Юнга на плоской схеме в координатах Z (число клеток) и N (число строк)

валентных электронов для s - и p -элементов), то все множество ВБФ займет, очевидно, лишь некоторую часть построенной плоской схемы - область, расположенную выше прямой $N = 1/8 Z$.

Рассмотрим, каков химический смысл заполнения валентными брутто-формулами различных точек (клеток) такой плоской схемы. Иными словами, связаны ли химические свойства молекул с местоположением их ВБФ в рассматриваемой схеме? Заметим в первую очередь, что каждой точке схемы на рис. 1 соответствует не одна, а несколько ВБФ, выражающих некоторое множество, ансамбль реальных молекул. Содержимое такой точки или клетки включает все разбиения натурального четного Z на N слагаемых q_i ($q_i \leq 8$), следовательно, в одной клетке окажутся: 1) изомеры; 2) изостеры (например, CO_2 и N_2O или бензол и боразол); 3) изовалентные молекулы, атомы которых являются аналогами по системе элементов (например, NH_3 , PH_3 , AsH_3 и т.д.), часто также относимые к изостерам.

Для целей систематики необходимо признать такой ансамбль содержащихся в клетке изомеров и изостеров на первом этапе неразличимым. Это имеет во многих случаях физическое или химическое обоснование; например, различить изостерные CO и N_2 или CO_2 и N_2O по ряду физических свойств весьма затруднительно. Сказанное относится и к изомерам. Следует отметить, что феномен изомерии имеет глубокое родство с изостеризмом, поскольку последний можно рассматривать как проявление общесистемного [10] явления изомерии на уровне протонного состава материи. Например, молекулу N_2 можно "изомеризовать" в ее изостер CO посредством перестановки протона из одного ядра в другое, при неизменности нейтронов.

Будем в дальнейшем сравнивать между собой именно клетки, которые целесообразно называть изостерными ансамблями по аналогии

с ансамблями изомеров [11]. Заметим, что клетку периодической системы элементов можно вообще говоря также рассматривать как ансамбль, например изотопов, возбужденных состояний атомов ("электронных изомеров"), а также аллотропных модификаций на уровне простых тел; это не может нарушить, однако, общей стройности систематики.

С теоретико-множественной точки зрения, упорядочение множества ВБФ на основе признаков Z и N равносильно введению на множестве молекул двух отношений эквивалентности*: "быть изовалентными" (\hat{Z}) и "иметь равное число ядер" (\hat{N}). Ранее отношения эквивалентности использованы для формализации понятия изомерии [11]. Было предложено [11,13] описывать периодическую систему элементов как пример множества с двумя отношениями эквивалентности - "быть изовалентным" и "иметь одинаковый невалентный остов". В системе элементов такое разбиение на классы эквивалентности (при совместном рассмотрении обоих признаков) несет новую химическую информацию, а именно типизацию свойств (металл-неметалл, восстановитель-окислитель, катиноген-анионоген) в виде двух полюсов в периодической таблице. Проанализируем, что может дать совместное рассмотрение выделенных нами отношений эквивалентности \hat{Z} и \hat{N} на плоской схеме изостерных ансамблей (далее Z,N -пространство эквивалентности), тем более, что одно из отношений (\hat{Z}) такое же, как и для атомов.

Оказывается, введенному Z,N -пространству также присущ принцип двух полюсов. В правой нижней области Z,N -пространства (возле линии $N = 1/8 Z$) концентрируются ВБФ соединений, являющихся мощными окислителями и сильными неорганическими кислотами, тогда как на другом полюсе в левой верхней части пространства (вблизи линии $N = 1/2 Z + 1$) располагаются ВБФ, отвечающие сильным основаниям, энергичным восстановителям и главным образом органическим соединениям (рис. 2, а).

Принцип аналогичной дуальности свойств в зависимости от положения в Z,N -пространстве оказывается свойственным не только нейтральным молекулам, но и заряженным частицам, если перейти к Z,N -пространствам на основе ВБФ катионов или анионов (рис. 2, б, в). В пространстве катионов правая нижняя граница будет вклю-

*Легко проверить рефлексивность $a^{\hat{R}}a$, симметричность $a^{\hat{R}}b \Rightarrow b^{\hat{R}}a$ транзитивность $a^{\hat{R}}b, b^{\hat{R}}c \Rightarrow a^{\hat{R}}c$ (где \hat{R} - отношение \hat{Z} или \hat{N} для ВБФ a, b, c), удовлетворяющие понятию отношения эквивалентности [12].

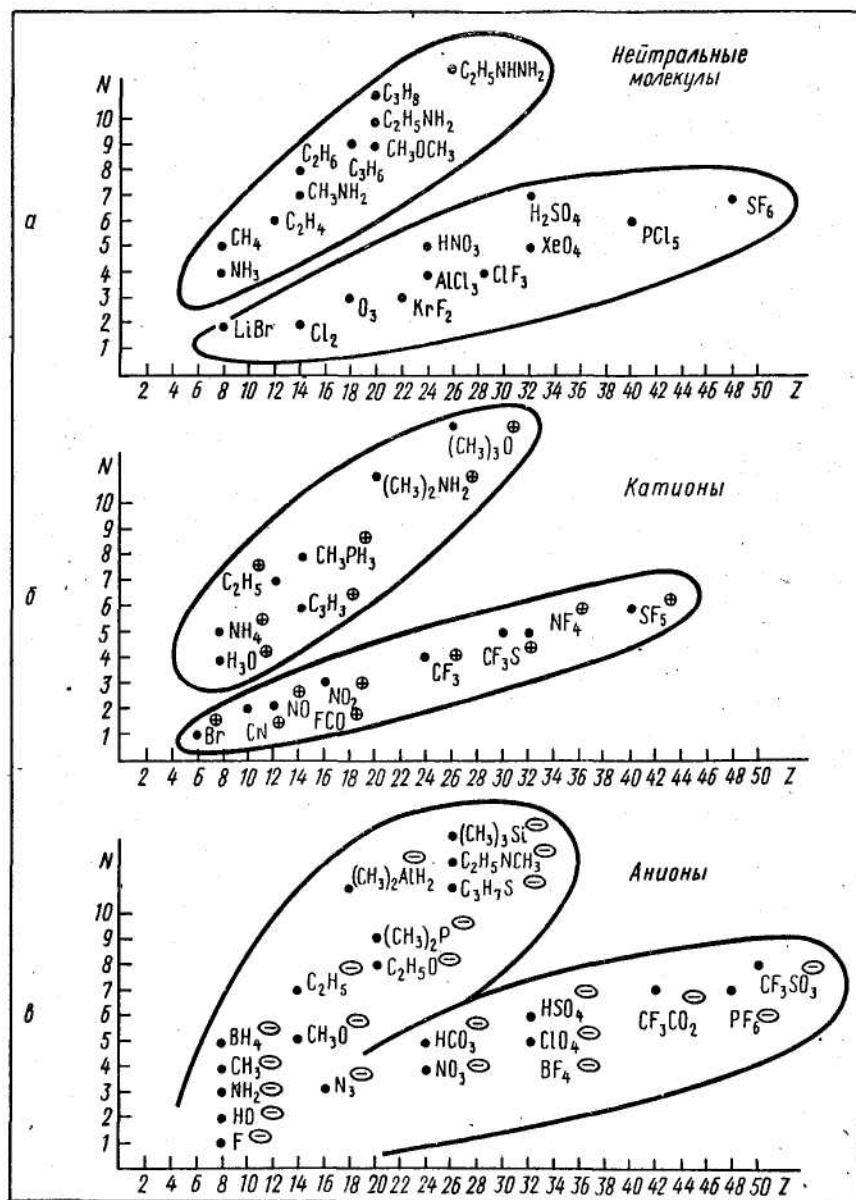


Рис. 2. Проявление двух крайних типов химической индивидуальности в виде областей Z, N-пространства

чать высокореакционные неорганические ионы, склонные к бурному взаимодействию с нуклеофилами или образованию ковалентных связей с противоионами (см.рис.2,б). В этом случае левая верхняя граница

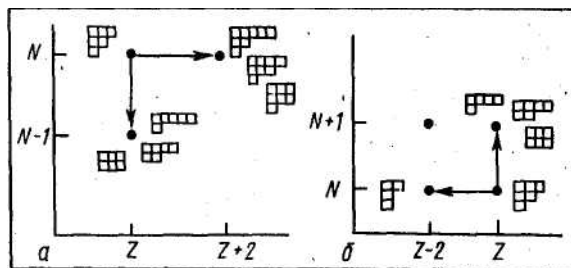
содержит менее электрофильные катионы, склонные либо к образованию ионных пар, либо вовсе не вступающие в ковалентное взаимодействие с противоионом (даже в средах с высокой нуклеофильностью). Для анионов, напротив, правая нижняя граница отвечает стабильным ионам, проявляющим нуклеофугные свойства (см. рис.2в), тогда как на другом полюсе сосредотачиваются мощные основания и (или) нуклеофилы, а также мощные восстановители.

Таким образом, Z,N-пространство изостерных ансамблей отражает определенные химические характеристики молекулярных структур, т.е. обладает некоторым новым качеством, не вытекающим прямым образом из свойств пространства эквивалентности атомов. Это позволяет в первом приближении провести типизацию химических свойств молекул, в зависимости от их положения в системе изостерных ансамблей (табл. 1), т.е. является аргументом в пользу "естественности" такой систематики в смысле, указанном выше.

Т а б л и ц а 1

Граница	Правая нижняя $N = 1/8 Z$	Левая верхняя $N = 1/2 Z + 1$
Доминирующий химический Тип	Окислитель Кислота Нуклеофуг Электрофил Неорганическое вещество	Восстановитель Основание Нуклеофил "Электрофуг" Органическое вещество

Причина возникновения двух крайних дуальных типов в пространстве изостерных ансамблей становится понятной, если рассмотреть, каким образом изменяются диаграммы Юнга, а следовательно и ВВФ, при перемещении к указанным полюсам (рис. 3, а, б),



Переход от одной диаграммы Юнга к другой именно при движении вправо или вниз по Z,N-пространству с необходимостью приводит к на растанию длин строк

Рис. 3. Особенности изменения длин строк (рис. 3, а) (по горизонтали - за счет прибавки новой пары в диаграммах Юнга при перемещении в Z,N-пространстве: а - вправо и вниз; б - влево и вверх)

клеток, а по вертикали - за счет уничтожения строки, путем приклеивания ее к имеющимся строкам). Если длины строк нарастают, значит в ВБФ накапливаются элементы с большими номерами групп, т.е. элементы более электроотрицательные и придающие молекуле в конечном итоге свойства более окислительные, кислотные и т.д. И наоборот, движение в Z, N -пространстве в обратном направлении по единичным векторам (рис. 3,б) обязательно приводит к укорачиванию длины строки, что и объясняет накопление в левой верхней части пространства изостерных ансамблей, обладающих свойствами оснований, восстановителей и т.д. Заметим, что выше указанной границы $N = 1/2 Z + 1$ расположены ВБФ, отвечающие молекулам, в природе не существующим (за исключением аналогов и гомологов диборана); возможные причины этого мы рассмотрим ниже.

Разумеется, можно изучить Z, N -пространство эквивалентности не только нейтральных или заряженных молекул, но и радикалов, имеющих, соответственно, нечетные значения Z . Этот аспект классификации тесно связан с идеей систематики функциональных групп. Даже качественное рассмотрение без учета индуктивных и резонансных свойств функциональной группы показывает (рис. 4,а), что электроно-

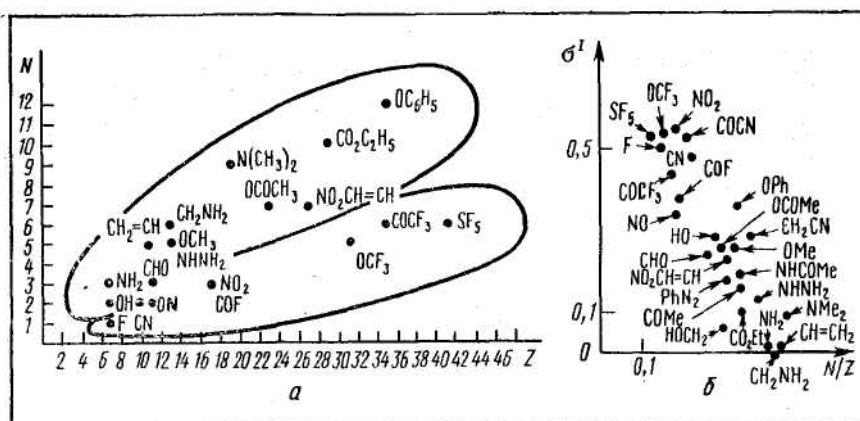


Рис. 4. а - Размещение заместителей (радикалов) в Z, N -пространстве; б - зависимость σ^I заместителя от величины N/Z , характеризующей его положение в пространстве изостерных ансамблей

акцепторные группы располагаются в правой нижней части Z, N -пространства, тогда как донорные заместители концентрируются у

левой верхней границы (исключение - заряженные группы, например, NR_3^+ или O^-).

Местонахождение заместителя в такой системе можно характеризовать тангенсом угла наклона N/Z , качественно выражающим близость положения заместителя к одному из полюсов; при этом можно попытаться связать эмпирическую характеристику заместителя (например, какую-либо σ -константу) с его местом в Z, N -пространстве. Данные рис. 4,б показывают, что действительно обнаруживается связь σ^+ -констант заместителя (данные взяты из работы [14]) с положением заместителя в системе; общий ход зависимости на рис. 4,б отражает нарастание электроноакцепторных свойств заместителя по мере накопления в нем все более электроотрицательных элементов, сравните рис. 3,а. Разумеется, детальное количественное изучение такой взаимосвязи потребует различения изомерных и изостерных заместителей внутри ансамбля.

Поскольку химикам привычнее рассматривать молекулу как совокупность функциональных групп, то можно связать существование двух полюсов в пространстве нейтральных молекул (см. рис. 2,а, табл.1) с накоплением в молекуле донорных или акцепторных функциональных групп. Если характеризовать заместитель вектором с координатами (Z, N) , то выбор любого субстрата, в который вводятся заместители, отвечает попросту трансляции всего пространства векторов заместителей в точку, отвечающую выбранному субстрату; при этом координаты векторов заместителей останутся неизменными. Это позволяет лучше понять особенность Z, N -пространства нейтральных молекул, а именно, возможность выделения в нем непересекающихся подпространств эквивалентности, отвечающих введению заместителей в данный субстрат. Классическим примером может являться подпространство всех монозамещенных бензойных кислот. В результате все Z, N -пространство разобьется на непересекающиеся подпространства, однако, химические тенденции в любом таком подпространстве должны быть аналогичны тенденциям в исходном пространстве. Например, принцип двух полюсов будет проявляться в существовании двух собственных полюсов у подпространства монозамещенных бензойных кислот.

Следует отметить, что исторически сложившееся понятие о псевдогалогенах (CN , SCN , N_3 , FSO_3) [15] или недавно возникшее представление о "парагалогенах" (CF_3 , NF_2 , OF , SCF_3 , SF_5 ,

OCF₃, OOF) [16] можно связать с положением этих групп в пространстве изостерных ансамблей; подобно галогенам в периодической системе элементов, эти многоатомные радикалы несут сходный тип химической индивидуальности, располагаясь вдоль правой нижней границы Z,N-пространства.

Таким образом, мы попытались показать, что использование ВБФ молекул, ионов и радикалов в качестве моделей для проведения первого этапа естественной классификации в рамках Z,N-пространства изостерных ансамблей позволяет установить иерархически более емкие критерии для выявления молекулярных типов (или типов заместителей), вообще говоря, только на основании их состава.

2. Пространство эквивалентности графов и систематика молекулярных структур

Принцип изучения структуры вещества молекулы после установления его состава присущ как современному этапу экспериментального исследования вещества, так и самой истории развития химии. Рассмотрим подробнее, какова методология перехода от состава вещества к его возможным структурам.

Как известно, наиболее подробно этот вопрос разрабатывался еще в эпоху становления классической структурной теории Бутлеровым, а после введения электронных представлений – Лэнгмюром и Льюисом. Во всех случаях, при описании и переборе структур атому приписывалась инвариантная характеристика – число единиц сродства в теории Бутлерова или число вносимых атомом валентных электронов (изображаемых обычно точками определенного сорта) при построении льюисовских структур. Подобная процедура перебора структур имеет строгий эквивалент более общего характера, а именно, в теории графов при переборе графов с заданным разбиением.

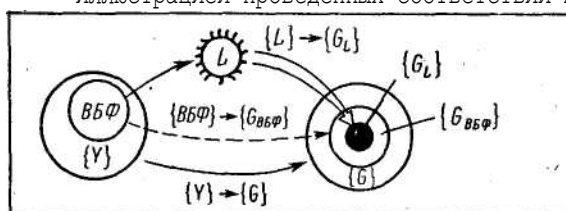
Под графами с заданным разбиением понимают [17] графы с равным числом вершин V , ребер R и одинаковым набором степеней вершин $\{d_i\}$. (Термин "разбиение" используется поскольку $\sum d_i = 2R$.) Важно отметить, что набор степеней вершин это опять-таки диаграмма Юнга, длина строки которой равна степени вершины ($q_i = d_i$), а число строк – числу вершин в графе ($N=V$). Следовательно, можно рассмотреть соответствие между множеством диаграмм Юнга $\{Y\}$ и множеством всех мыслимых графов $\{G\}$, включая мультиграфы и псевдографы, т.е. содержащие кратные ребра и

петли; очевидно, что при таком соответствии $Z = \sum q_i = 2R$, т.е. $R = 1/2 Z$.

Такое соответствие между множествами $\{Y\}$ и $\{G\}$ должно отобразить и множество ВБФ, являющееся подмножеством множества $\{Y\}$, на некоторое подмножество псевдографов $\{G_{ВБФ}\} \subset \{G\}$. Алгоритм этого отображения включает равенство между числом вершин в графе и количеством атомов в молекуле, степенями вершин в графе и номерами групп, входящих в молекулу элементов, и, наконец, между числом ребер и полусуммой числа валентных электронов молекулы. Однако среди такого множества $\{G_{ВБФ}\}$ лишь некоторые графы соответствуют структурам молекул, используемым в химической практике, например структурам Льюиса.

Необходимое ограничение на множестве $\{G_{ВБФ}\}$ достигается, если ввести еще один тип отображений - множества Льюисовских структурных формул (содержащих разноразличные точки) - во множество псевдографов $\{G_L\} \subset \{G_{ВБФ}\}$. Заметим, что такое соответствие взаимнооднозначно, причем обобществленной паре электронов (точек) ставится в соответствие ребро, инцидентное двум разным вершинам в графе, а неподделенной паре - петля, т.е. ребро инцидентное одной вершине; последнее условие позволяет сохранить равенство номера группы элемента степени вершины в графе, поскольку петля увеличивает степень вершины на два. В этом случае правило октета с точки зрения характеристик графа выглядит как $P + n = 4$, где n - число петель при данной вершине, P - число всех остальных ребер, исходящих из этой вершины.

Иллюстрацией проведенных соответствий может служить рис. 5.



В результате методология перехода от состава молекулы к ее структуре обретает строгий характер соответствия между абстрактными математическими объектами.

Рис. 5. Отображения множеств, выражающих состав во множества, выражающие структуру

Если состав молекулы,

ее ВБФ не позволяет написать октетную структурную формулу, т.е. выразить ее графом из G_L -множества, то граф попадает во множество $\{G_{ВБФ}\} \setminus \{G_L\}$ (см. рис. 5). Химики в таких случаях

записывают электронную структуру молекулы в виде резонансной формулы, удовлетворяющей правилу октета, а иначе говоря подбирают подходящие графы из $\{G_L\}$ -множества. Тогда, очевидно, структура молекулы описывается через ее изостер (граф с другим разбиением) и даже изомер (граф с тем же разбиением) (рис. 6, а, б); последний пример еще раз подчеркивает единство понятий изомерии и изостеризма и относительность отдельных случаев их различения.

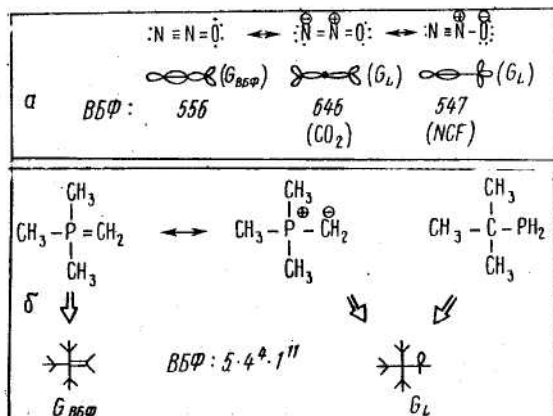


Рис. 6. а - Пример выражения резонансных структур молекулы G_L -графами соседа по клетке; б - пример совпадения G_L -Графов для молекул, являющихся одновременно изомерами и изостерами

Сказанное выше относилось ко множествам $\{Y\}$ и $\{G\}$ и их подмножествам. Поскольку число ребер в графе равно полусумме числа клеток в диаграмме Юнга, а количество строк в ней - числу вершин в графе, то введенные ранее отношения эквивалентности $\wedge Z$ и $\wedge N$ на множестве диаграмм Юнга и ВБФ порождают на множестве графов $\{G\}$ новые отношения эквивалентности "иметь одинаковое число ребер" ($\wedge R$) и "иметь равное число вершин" ($\wedge V$). В результате можно построить новое пространство эквивалентности графов $\{G\}$ в координатах (R, V) , с учетом того, что $R = 1/2 Z$ и $V = N$ (рис. 7).

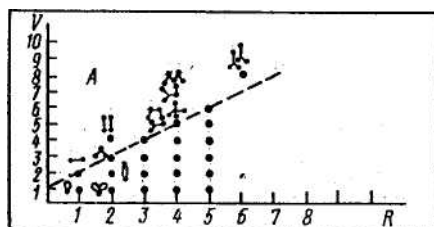


Рис. 7. Пространство эквивалентности графов; Область А характеризует всегда несвязные графы

Поскольку $\{G_L\} \subset \{G\}$ то топологические характеристики, определенные на $\{G\}$ должны переноситься и на его подмножество $\{G_L\}$, т.е. на множество графов, отвечающих Льюисовым структурам. Рис. 7. Главная из таких характеристик - связность. Анализ R, V -пространства графов

показывает, что выше линии $V = R + 1$, соответствующим графам деревьев, связанные графы не реализуются (область А на рис. 7). Это определяется известным соотношением [17] между числом вершин, ребер и циклов (С) в графе, а именно $V - R + C = 1$ (для пленарных графов). Очевидно, такая граница связности должна реализоваться и для молекулярных структур, выражаемых G_L . Поскольку $V = N$, $R = 1/2 Z$, то граница $V = R + 1$ соответствует $N = 1/2 Z + 1$. Выше упоминалось, что в Z, N -пространстве именно эта линия отделяла ВБФ реализуемых в природе молекул от несуществующих. Подобный отбор молекулярных структур в рамках предлагаемого подхода имеет характер топологического запрета. Этот топологический отбор присущ, по видимому, всем молекулам с локализованными двухцентровыми связями (т.е. описываемым в классической теории структурами Льюиса) и нарушается только при переходе к некоторым молекулам с трехцентровыми связями, например для диборана или его аналогов и гомологов, для которых G_L - и $G_{ВБФ}$ -графы всегда несвязны.

Ограничимся теперь рассмотрением R, V -пространства для графов, отвечающих Льюисовским структурам; условимся рассматривать только связанные псевдографы. Оказывается, что структурные тенденции возле правой нижней границы $N = 1/2 Z$, т.е. $V = 1/4 R$ также носят несомненно топологический характер. Для октетных структур движение по горизонтали вправо (при нарастании R) приводит, начиная с определенных R , к возникновению несвязности G_L -графов. Если потеря связности при пересечении левой верхней границы объяснялась свойствами $\{G\}$ -графов, то аналогичный эффект в области правой нижней границы следует из свойств $\{G_L\}$ -графов, а именно из правила октета $P_i + n = 4$ (см. выше). Как легко убедиться, для октетных структур сумма ребер, не являющихся петлями, $P = 4V - R$. * В результате движения по горизонтали ($V = \text{const}$), рост R приводит к убыли P (за счет нарастания петель или неподеленных пар), что приводит для октетных структур к несвязности, начиная с $V = 1/3(R - 1)$ (рис. 8). За указанной границей располагаются лишь структуры, не удовлетворяющие октетному правилу, например фториды инертных газов, интергаллоидные соединения, SF_4 , PF_5 , SF_6 , которые (если исключить участие d -орбиталей [18] в образовании связей) опять-таки содержат многоцентровые связи.

*Поскольку $n + P_i = 4$, то $\Sigma (n + P_i) = 4V = 1/2 \Sigma (2n + P_i) + 1/2 \Sigma P_i = 1/2 \Sigma d_i + P = R + P$ следовательно, $P = 4V - R$.

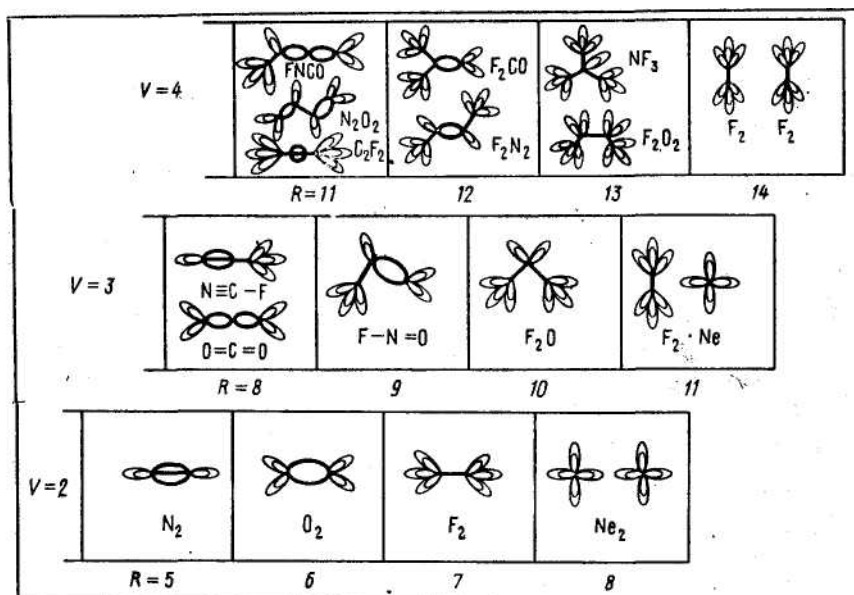


Рис. 8. Потеря молекулярной связности в строках при достижении правой нижней границы

Отсутствие у графа метрических свойств (длины у ребра, угла между парой ребер) не позволяет, казалось бы, проанализировать тенденции в изменении молекулярных геометрий при использовании только R, V -пространства графов. Известно, однако, что набор эмпирических правил Гиллеспи [19] для предсказания геометрии молекул базируется на использовании структур Льюиса. Альтернативный метод предсказания геометрии - метод диаграмм Волша [20] - основан на приближениях теории МО, но и в этом методе для классификации МО по симметрии достаточно, вообще говоря, располагать структурами Льюиса [21]. Поскольку выше мы установили взаимно-однозначное соответствие между графами G_L упорядоченно расположенными в R, V -пространстве, и структурами Льюиса, то, следовательно, можно связать и геометрию молекул с их местоположением в пространстве изостерных ансамблей. Эквивалентом правил Гиллеспи может служить, например, принцип максимального взаимного удаления ребер (и петель) G_L -графа, помещенного в трехмерное пространство, а симметрию получающейся структуры можно использовать для построения диаграмм Волша. В таком случае применима аналогия А.А.Баландина [22]: "как водяные растения расправляются, попадая в воду, так и графы приобретают форму".

Таким образом, пространство изостерных ансамблей можно рас-

смагивать и как Z, N -пространство, и как R, V -пространство, используя при необходимости те или другие признаки. Так, принцип двух полюсов объясняется особенностями упорядоченных диаграмм Юнга, а принцип двух топологических границ – особенностями упорядочения графов. Подобный гибкий дуализм, основанный, вообще говоря, лишь на представлениях классической структурной теории, разумеется, должен быть дополнен языком теории МО.

Для выявления отдельных аспектов изменения молекулярных свойств в рядах введем, наряду с понятием клетки (изостерного ансамбля), представление о столбце (линии, параллельной оси N), строке (линии, параллельной оси Z) и диагонали (линии, непараллельной ни одной из осей). Заметим, что принцип двух границ означает для любого набора ядер и валентных электронов существование верхней (нижней) границы Z при заданном N и, наоборот, N при заданном Z . Иначе говоря, и строка и столбец в пространстве изостерных ансамблей ограничены, причем правая нижняя граница обусловлена заполнением разрыхляющих МО, ведущим в итоге к дестабилизации молекул, а левая верхняя – отсутствием необходимого количества связывающих МО для того, чтобы обеспечить существование молекулы как целого.

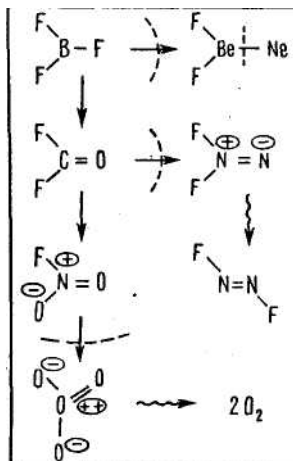
Обращаясь к рассмотрению особенностей структуры молекул внутри клетки, можно отметить, что квантово-химические аспекты изомерии в литературе изучены довольно подробно, см., например [23]. Что касается изостеров, то обобщающие работы по исследованию электронного – строения молекул в изостерных рядах отсутствуют, хотя закономерности в их макросвойствах изучены весьма подробно [24]. Для изостеров предложен принцип топологической идентичности узловых свойств граничных орбиталей [25], однако очевидно, что этот принцип нужно дополнить возможностью потери связности, т.е. топологического разрыва, при переходе от одного изостера к другому, например, в ряду N_2 , CO , BF , $BeNe$. Это должно соблюдаться и для молекул с большими N . Если систематизировать все возможные типы изостерных фрагментов (табл. 2), то выявляется иной тип потери связности или нарушения стабильности в изостерном ряду. По-видимому, он обусловлен выравниванием валентной оболочки, т.е. сближением величин q пары атомов в ряду изостерных фрагментов.* В ре-

* Для более тяжелых элементов граница стабильности в изостерном ряду несколько увеличивается, ср. фрагменты JF и XeO или SF и ClO .

Т а б л и ц а 2

Z	I3	I2	I1	10	9	8
Изостерный фрагмент		$\geq N-F$	$\geq C-F$	$\geq B-F$	$-Be-F$	LiF
		$\geq O-O$	$\geq N-O$	$\geq C=O$	$-B=O$	BeO
	$-O-F$	$\geq O^{\oplus}O^{\ominus}$	$\geq N^{\oplus}O^{\ominus}$	$\geq N^{\oplus}N^{\ominus}$	$-C\equiv N$	BN
Неустойчивый фрагмент	$-F-O^{\oplus}$	$\geq F-N$	$\geq O-N$	$\geq O-C$	$-O-B$	CC

зультате, при переходе от одного изостера к другому изостерный ряд обрывается, что иллюстрируется рис. 9; заметим, что анализ



изменения орбитальной топологии в этом аспекте не проводился.

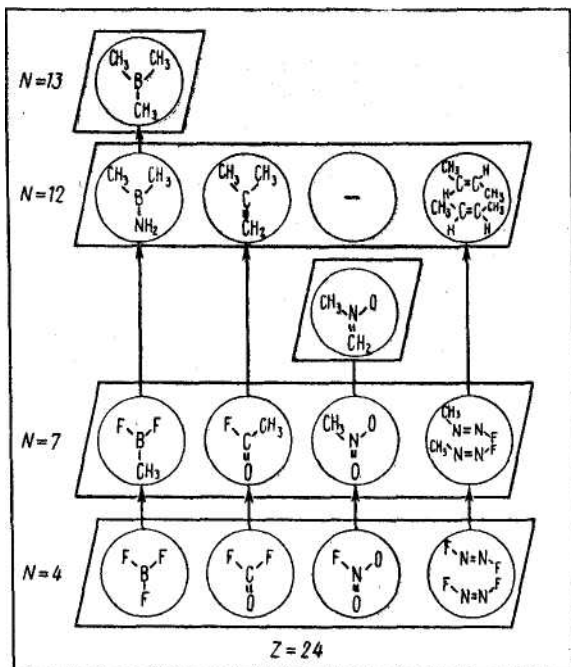
Подробнее рассматривая столбец - хорошо знакомый химикам изовалентный ряд - необходимо отметить значительное сходство многих молекулярных характеристик внутри столбца. Процедура перехода вверх по столбцу, описываемая формально "вычлениением" протона из более тяжелого ядра, не нарушает принципиальным образом геометрии молекул,* простейший пример - CO_2 , $HNCO$, CH_2CO , CH_2CCH_2 . Кроме того, качественно сходными остаются другие, в частности, спектральные характеристики молекул в рамках столбца.

Рис. 9. Пример переходов в изостерном ряду (клетке), приводящих к потере связности

Для малых молекул в пределах столбца может наследоваться единый тип, последовательность заполнения МО, что было продемонстрировано неэмпирическим расчетом широкого ряда молекул типа H_rAB_2 [26]. В одном столбце окажутся и пи-изовалентные молекулы (бензол, пиридин, азины и т.д.), особенности электронной структуры которых подробно изучены методами теории возмущений [27].

*Обычно имеются в виду углы между связями неводородных атомов; что касается энергии связи между такими атомами, то при движении вверх по столбцу они могут меняться несимпатно при разных Z что определяется соотношением между связывающими и разрыхляющими электронами. Например, $E_{\sigma-\sigma}$ в ряду $F_2-C_2H_6$ или $O_2 - C_2H_4$ растет, а в ряду $N_2 - C_2H_2$ убывает.

Отметим наиболее существенную особенность столбца: если свойства молекул при движении вверх по столбцу в определенном смысле "наследуют" свойства нижнего основателя ряда, то существование в нижней клетке целого изостерного ансамбля (включая изомеры), должно привести к взаимному параллелизму существования изостерных ансамблей внутри столбца. Иначе говоря, каждый изостер (изомер) порождает свой класс эквивалентности внутри столбца (рис. 10). Такая



эквивалентность может переводить столь далекие, казалось бы, друг от друга молекулы, например, NF_3 и F_2O_2 в родственные друг другу изомеры бутана и изобутана, т.е. происходит сохранение топологии скелета р-элементов. Помимо сохранения топологической изомерии, можно выделить дополнительные типы изомерии, сохраняющиеся в столбце (новые классы эквивалентности), а именно, цис - транс, син - анти, S-цис - S-транс-изомерию.

Рис. 10. Пример сохранения топологии и геометрии р-скелета при движении вверх по столбцу

Вопросы наследования хиральности или конформационной изомерии заслуживают отдельных исследований.

Если при рассмотрении соседей по столбцу оправдано представление о сходстве, прежде всего структурном, то для соседей по строке более приемлемо понятие о различии; в этом аспекте отолбец и строка несколько напоминают, соответственно, группу и период в системе элементов. Добавление новой пары электронов (если рассматривать ВВФ с четными Z) часто приводит к радикальному изменению молекулярной геометрии; многочисленные примеры связи геометрии

молекул с числом валентных электронов подробно представлены в литературе [25], ключевую роль при этом играет симметрия молекулы. Трудность в последовательном сравнении структур в строке обусловлена тем, что для N-атомных молекул ($N > 2$) не найдено единой последовательности энергетических уровней, аналогичной s-, p-, d-уровням в атоме.

Как уже упоминалось, движение вправо по любой строке приводит к достижению клетки, молекулы в которой нельзя изобразить в виде связанных графов, удовлетворяющих октетному правилу. С другой стороны, принцип наследования молекулярной структуры вдоль столбца ведет к тому, что столбец, исходящий из такой клетки будет специфически наследовать несвязность. Типичный пример - клетка для Ne_2 , генерирующая столбец H_2F_2 , $NH_3 \cdot H_2O$, $CH_4 \cdot CH_4$; $H_2O \cdot H_2O$, $NH_3 \cdot HF$ и т.д., т.е. ряд молекул, содержащих водородные или ионные, но никак не ковалентные связи. Очевидно, подобные клетки, регулярно появляющиеся в конце каждой строки, с определенной периодичностью будут порождать аналогичные столбцы, несущие несвязность. В результате, при движении по N-атомной строке вправо еще до достижения правой границы, по крайней мере $(N-1)$ раз будет проявляться несвязность.

Наряду с тремя наиболее важными типами рядов (клетка, столбец, строка) следующий тип - диагональ - можно интерпретировать как обобщение и расширение понятия гомологии. В литературе предлагалось вводить понятие гомологического модуля [28] для качественного описания разных типов гомологии; очевидно, в рамках пространства изостерных ансамблей возникает возможность количественного выражения гомологического модуля для произвольных рядов, например величиной, выражающей угол наклона диагонали $\Delta N / \Delta Z$. Одинаковый тип гомологии будет простым образом выражаться набором параллельных прямых для гомологических рядов алканов, аминов, спиртов и т.д. Разные типы гомологии порождают, вообще говоря, непрерывный ряд в котором убывание $\Delta N / \Delta Z$ представляет переход от гомологии органической к гомологиям неорганическим (рис. 11). Особым типом гомологии являются ряда гидрирования $\Delta N / \Delta Z = 1$; любопытно, что гомологический модуль для сахаров практически совпадает с модулем для простейших пептидов (ср. $-NHCH_2CO-$ $7/22$, $-CHON-$ $1/3 = 7/21$).

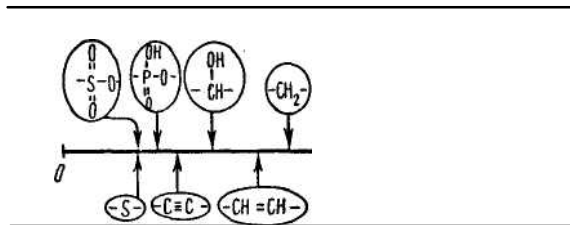


Рис. 11. Континуум гомологии. Отмеченные на отрезке $[0,1]$ величины N/Z характеризуют произвольные гомологические модули; уменьшение N/Z отражает переход от гомологии органических к неорганическим

3. Топологическая классификация и гомеоморфизм молекулярных структур

В Z, N -пространстве эквивалентности $-CH_2$ -гомология играет особую роль, поскольку в этом случае в структуру гомолога не привносится новых циклов. Понятие цикла обычно рассматривается лишь для циклических молекул; на уровне псевдографов цикл может проявляться также в виде петли (цикл длины 1) или кратного ребра (цикл длины 2). Для планарных связных графов, как известно, число циклов $C = R - V + I$. В случае R, V -пространства графов графы, содержащие равное количество циклов, располагаются на прямых, параллельных главной диагонали (рис. 12, а). Можно рассмотреть такую группировку структур как новое отношение эквивалентности на множестве G_L , отвечающее равенству числа циклов.

Планарные связные графы G_L^* с равным числом циклов гомеоморфны. Это просто иллюстрируется процедурой "раздувания" графа, при допущении, что его ребра являются полыми и эластичными, а вершины - растяжимыми и проницаемыми изнутри (рис. 12, б). В результате любому графу G_L ставится в соответствие замкнутая ориентированная поверхность P_c , содержащая C -ручек, приклеенных к сфере, причем число дыр является, как известно [29], топологическим инвариантом поверхностей P_c . Преобразование $G_L \rightarrow P_c$ позволяет рассматривать поверхности P_c как новый тип топологических моделей

*Контрпримеры непланарности G_L - катенаны и ротаксаны; подавляющее большинство структур Льюиса планарны.

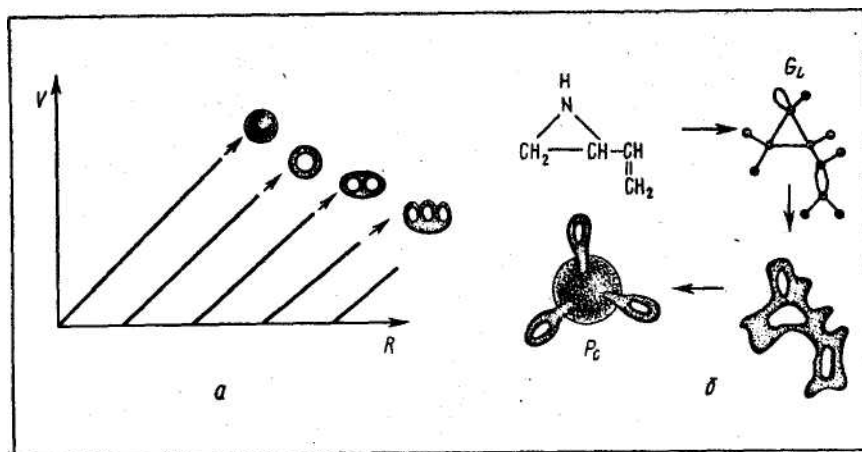





Рис. 12. Отображение G_L -графов в поверхности
 а - классы негомеоморфных графов в R, V -пространстве;
 б - пример отображения $G_L \rightarrow P_C$

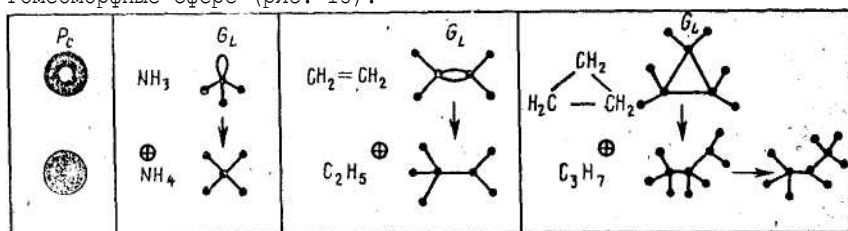
для классификации молекул по их структуре.

Использование величин C в качестве топологического инварианта (ТИ) молекулярной структуры позволяет осуществить еще более емкую и общую классификацию молекулярных типов чем, например, при использовании пространств эквивалентности, а именно, упорядочить классы молекулярных структур в виде натурального ряда (табл. 3).

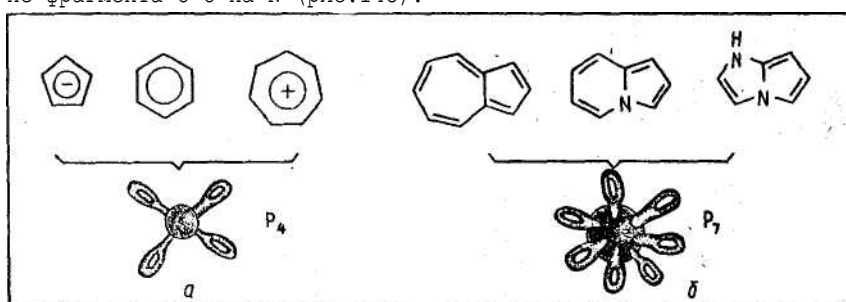
Т а б л и ц а 3

C	0	1	2
Поверхность P_C	Сфера 	Тор 	Крендель 
Примеры молекулярных типов	Алканы и их изомеры R_3B-NR_3	Амины Карбены Алкены Циклоалканы	Спирты Простые эфиры Гомологи гидразина Аминали, диа- мины и т.д. Имины, енами- ны и т.д. Алкины, диены и т.д.

Бренстедовская кислотность или основность с топологической точки зрения предстает в виде процедуры вклеивания новой ручки в поверхность или заклеивания дыры, т.е. изменения ТИ на единицу. Например, весьма несходные по свойствам алифатические амины и алкены (а также циклоалканы с малыми циклами), гомеоморфные тору, аналогичным образом превращаются при протонировании в катионы, гомеоморфные сфере (рис. 13):



Равенство ТИ наблюдается не только у близких по свойствам CH_2 -гомологов, но и в ряду весьма сходных пи-изовалентных соединений, в частности, при внедрении CH^+ -группы (рис. 14, а) или замене фрагмента $\text{C}=\text{C}$ на N (рис. 14б):



Принцип двух полюсов в пространстве изостерных ансамблей можно связать с изменением ТИ, поскольку именно при перемещении вправо и вниз у G_L нарастает число циклов, а при движении влево и вверх убывает (см. рис. 12, а). С другой стороны, ТИ напрямую определяется только числом валентных электронов и ядер: $C = 1/2 Z - N + 1$.

Расширяя круг используемых для классификации моделей, можно рассмотреть возможность применения поверхностей с краем для описания и систематики молекул с открытой оболочкой (радикалов, би-радикалов и т.д.), причем число краев эквивалентно числу неспаренных спинов (рис. 15). При проведении классификации подобных систем необходимо использовать уже двумерную схему, поскольку

число краев, т.е. вырезанных в поверхности кругов и число дыр (т.е. приклеенных к сфере ручек) взаимнонезависимо. Это можно использовать при описании анион- или катион-радикалов, например в масс-спектрометрии.

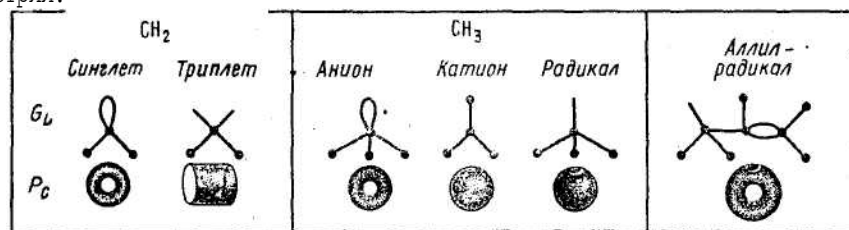


Рис. 15. Использование поверхностей с краем для классификации систем с открытой оболочкой

4. Прямая к обратной задачи классификации Проблемы и перспективы

Классификацию бесконечного массива молекул можно уподобить рассмотрению предмета через линзу: когда предмет удален, замечаются только контрасты и формы (принцип двух полюсов, границы связности, топологический гомеоморфизм), а по мере приближения должны возникать очертания мельчайших деталей. Это позволяет поставить вопрос о прямой и обратной задаче классификации. Если под прямой задачей можно понимать отождествление, неразличимость, эквивалентность некоторых объектов, свойств, отношений, например отдельных сторон состава, структуры молекул, то обратная задача, наоборот, состоит в поиске все более детальных различий, множественности состояний молекулярной структуры и состава. Найденные различительные признаки должны носить, по возможности, универсальный характер, с тем, чтобы служить основаниями для более глубокой и детальной классификации. Например, содержимое клетки можно различить по составу тривиальным образом - записав ВБФ в виде возрастающей последовательности чисел и, тем самым, определив старшинство; другим путем может служить построение "алгебры изостеров" - возможных переходов от одного изостера к другому путем перестановок протонов из одного ядра в другое. Можно выделить особые типы изостеризма, например MgO-BeS, AlN-BP, NaF-LiCl, связанные фактически с изомерией в расположении невалентного остова. Что касается различения графов с заданным разбиением, т.е. изомеров, то в литературе наряду с матричным или теоретико-групповым описанием предлагалось использо-

вать информационные критерии; в целом проблема удобного и универсального инварианта графа до конца не решена. Следующие этапы - различение геометрических, оптических, конформационных изомеров; новые аспекты рассмотрения проблем изомерии и хиральности представлены в настоящем сборнике.

Существенным недостатком классической структурной теории является отсутствие удобного способа выражения структуры молекул с делокализованными многоцентровыми связями. Очевидно, это сказывается и на трудностях систематики, поскольку основной принцип теории графов - использование двухконечных ребер, выражающих бинарные отношения. Между тем, для выражения n -арных отношений, каковыми являются многоцентровые связи, можно предложить аналог обычного ребра - n -арное ребро; тогда степень вершины выражалась бы количеством n -арных ребер, через нее проходящих, а обобщение формулы $\sum d_i = 2 R$ приводило бы к выражению $\sum d_i^{(n)} = nR^{(n)}$ где $R^{(n)}$ - общее число n -арных ребер, а n представляет "арность" ребра. В результате можно вновь перейти к разбиениям, диаграммам Юнга, пространству графов с n -арными ребрами и т.д., т.е. провести систематику молекул с многоцентровыми связями, что требует отдельного изучения.

Расширением предлагаемого способа систематики безусловно должно явиться рассмотрение молекул, содержащих d -элементы. И здесь принцип изовалентности должен играть решающую роль в анализе химических и топологических тенденций.

Наконец, можно затронуть проблему молекулярной периодичности. Ясно, что для сопоставления молекул, содержащих разные невалентные остовы необходимо выделить новое отношение эквивалентности, например равенство числа невалентных электронов или полного числа электронов. При этом можно заметить изменение тенденций в Z, N -пространстве вследствие введения в молекулы атомов разных периодов (например, нестабильность высших силанов, германов и т.д.) или смещение правой нижней границы в Z, N -пространстве за счет перехода к более тяжелым элементам. Если представить себе такую систему как трехмерную или в виде наложенных друг на друга Z, N -пространств, как своеобразных макропериодов, то она и будет выражать периодическую систему изостерных ансамблей. Однако исходное Z, N - или R, V -пространство, основанное на отношениях эквивалентности между диаграммами Юнга или графами, по-прежнему будет носить характер абстрактного математического объекта,

своего рода идеальной проекции реальных молекулярных форм и составов.

Герман Вейль, вслед за Николаем Кузанским, призывал говорить о трансцендентном, используя символы математики [30,31]. Следуя этому девизу, мы и попытались предложить путь создания универсальной системы химического родства.

Литература

1. Бутлеров А.М. Сочинения. Т.3. М., 1958. С.241.
2. Морозов Н.А. Периодические системы строения вещества. М., 1907. 437 с.
3. Шемякин Ф.М.// Усп.хим. 1933. Т.2. № 5. С. 630.
4. Сыркин Я.К.// Сто лет периодического закона химических элементов. М., 1971. С. 85.
5. Hefferlin R., Kuhlman J.//J.Quant. Spectr. and Radiat. Transfer. 1980. Vol. 24. N 5. P. 379.
6. Зефирова Н.С., Трач С.С, Чижов О.С.// Каркасные и полициклические соединения. Молекулярный дизайн на основе принципа изоморфного замещения. М., 1979. 87 с.
7. Химия и мировоззрение./ Под ред. Ю.А.Овчинникова. М., 1986. С. 324.
8. На перекрестках химии. Л., 1980. С. 11.
9. Александр Александрович Любищев. Л., 1982. 144 с.
10. Урманцев Ю.А. Симметрия природы и природа симметрии. М., 1974. 229 с.
11. Chemical Applications of Graph Theory/ Ed. A.T.Balaban. London,1976.
12. Курош А.А. Лекции по общей алгебре. М., 1962. 396 с.
13. Сланина З. Теоретические аспекты явления изомерии в химии. М., 1984. 166 с.
14. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л., 1977. 360 с.
15. Birkenbach L., Kellerman K.//Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1925. Vd. 58. S. 786.
16. Haas A.//Chem.Zeit. 1982. Vd.106.S.239.
17. Харари Ф. Теория графов. Н., 1973. 300 с.
18. Дяткина М.Е. Основы теории молекулярных орбиталей. М., 1975. 191 с.
19. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М., 1975. 278 с.
20. Walsh A.D. // J.Chem.Soc. 1953. N 8. P.2260.

21. Thompson H.B. // Inorg. Chem. 1968. Vol.7. P. 604.
22. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Ч.3. М., 1970. 380 с.
23. Longuet-Higgins H.C.// Mol.Phys. 1963. Vol.6. P.445.
24. Schmidbaur H.// Fortshr. Chem. Forsh. 1969. Bd.13. N 1. S.167.
25. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М., 1979. 592 с.
26. Buenker R.G., Peyerimhoff S.D. //Theor.Chim.Acta. 1972. Vol. 24. P. 32.
27. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М., 1977. 695 с,
28. Жданов Ю.А. Гомология в органической химии. М., 1950. 95 с.
29. Александров П.С. Введение в теорию множеств и общую топологию. М., 1977. 368 с.
30. Вейль Г. Прикладная комбинаторная математика. М., 1968. С. 349.
31. Кузанский Н. Сочинения. Т. 1. М., 1979. С.66.