

Е. В. БАБАЕВ

ВОЗМОЖНА ЛИ ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА МОЛЕКУЛ¹

Соразмерность, означая и сходство в чем-то общем, и различие, не может быть понята помимо числа.

Н. Кузанский [1]

Если теория строения атомов в своих истоках опирается на прочный фундамент периодической системы элементов, то теории строения молекул недостает, на наш взгляд, аналогичного внутреннего каркаса, связующего в единое целое сходные между собой молекулярные ряды. Роль такового каркаса могла бы играть естественная периодическая система молекул, — “естественная” (по А. А. Любищеву [2]) в том смысле, что положение объекта в ней определяло бы максимальное количество его свойств. Современная химия изобилует примерами молекулярных классификаций и систематик, которые, будучи заключены в многотомные справочники или введенные в память ЭВМ, носят тем не менее чисто утилитарный, искусственный характер и не имеют того значения, каковым обладает периодическая система элементов. Нельзя сказать, что вопрос о естественной классификации молекул не возникал в истории химической науки; он занимал еще Ш. Жерара и А. М. Бутлерова в эпоху становления классической структурной теории. Между тем в наши дни универсальная естественная система молекул отсутствует, и дело здесь не в сложности ее графического выражения, а в неразработанности самого принципа ее построения.

История вопроса

Первая попытка проведения классификации соединений принадлежит Жерару. По свидетельству А. М. Бутлерова [3], французский химик предложил своеобразный пасьянс — расположение гомологических и гетерологических рядов соединений подобно картам по масти и воз-

¹ Хотя ответ на поставленный вопрос в статье Е. В. Бабаева, по существу, не дан, она представляет собой интересную попытку классификации и систематики молекул органических и неорганических веществ с целью нахождения периодичности в проявляемых ими свойствах. Несмотря на кажущуюся формальность рассмотрения с широким использованием теорий множеств, графов и топологии, предлагаемый автором подход позволяет взглянуть на обширный фактический материал химии с единых позиций, что имеет большой методологический смысл.

Работа не докладывалась на заседании семинара и публикуется в порядке дискуссии (*Ред.*).

растанию значения. Развивая эту аналогию, Бутлеров предлагал накладывать сверху колоды карты все меньшего размера, выражающие изологические ряды, что формально отвечало бы трехмерной систематике. Сам Бутлеров, однако, идею подобной классификации отверг, поскольку, по его мнению, для выражения структуры радикалов карты пришлось бы разрезать на части.

Спустя несколько десятилетий известный мыслитель Н. А. Морозов, будучи заточен в Шлиссельбургскую крепость, создает труд “Периодические системы строения вещества” [4]. В этой работе он предложил таблицу углеводородных радикалов, по форме почти совпадающую с таблицей элементов, и провёл ряд любопытных параллелей между химией элементов и соответствующих углеводородов. Такая таблица, в частности, предсказывала существование целой группы “безвалентных элементов”, являющихся аналогами парафинов. Догадка Морозова не получила развития, хотя спустя десятилетие группа элементов с такими свойствами (благородные газы) действительно была обнаружена. Идеи Морозова живо заинтересовали Менделеева, однако нам не суждено узнать мнение творца периодического закона по этому поводу — встреча двух ученых так и не успела состояться [5].

В первоначальной формулировке периодического закона элементов имеется указание на периодичность свойств соединений. Общеизвестно также, что Менделееву удалось предсказать свойства ряда соединений еще неизвестных элементов. Широкого распространения такой метод, однако, не получил. С открытием заряда ядра как основания для расположения элементов в системе появились отдельные работы [6, 7], где вводилось понятие “молекулярный номер”, или “молекулярное число”, предлагаемое в качестве основания для классификации молекул. Наиболее подробно этот вопрос рассмотрел Ф. М. Шемякин [8], предложивший несколько родов классификационных таблиц и полемизировавший в вопросе о приоритете их создания с Гриммом, автором известного правила “сдвига гидридов” [9]. Имелся и ряд других попыток более или менее естественных классификаций, рассмотренных в обзоре [10].

Тем временем набирала силу квантовая химия, появлялась возможность прямого расчета молекулярных свойств, и вопрос о естественной систематике молекул, казалось бы, должен был отступить на дальний план. Однако по мере накопления расчетных и экспериментальных данных о свойствах малых молекул вопрос “о переходе от периодической системы атомов к периодической системе молекул” [11] вновь возник, теперь уже в квантовой химии, хотя и применительно лишь к двухатомным молекулам [11, 12].

Такова история вопроса, что касается его методологии, то в литературе проблема молекулярной периодичности считается еще не разработанной [13, 14] и даже весьма запутанной [15]. Подобное состояние вопроса, на наш взгляд, совсем не случайно. Химия, как никакая другая из естественных наук, проникнута духом редукционизма, проповедующего возможность объяснить свойства целого исходя из свойств составляющих его частей, акцентирующего внимание не на целостных свойствах объекта, а на возможностях подгонки таких свойств под гибкие аддитивные схемы. Отсюда, например, проистекают разнообразнейшие аддитивные систематики, многочисленные шкалы констант заместителей и, наконец, вера во всеилие квантовой химии. Именно поэтому идеи системного подхода, бурно встреченные в последние десятилетия представителями практически всех естественных наук, вызвали лишь прохладное отношение со стороны химиков. Если

характеризовать развитие естествознания, по выражению Любищева, как арену борьбы двух противоположных тенденций — линии Демокрита и линии Платона [2], то первая тенденция в химии в наши дни, без сомнения, господствует.

Как решать проблему

Рассматривая возможный подход к решению задачи естественной систематики, условимся выбрать твердый методологический принцип, которому и будем далее следовать. Таковым принципом может являться принцип последовательного отождествления сходных между собой молекул, объединения их в определенные классы эквивалентности с тем, чтобы далее, сравнивая такие классы между собой, вводить новые типы отождествления и т. д. Казалось бы, что на этом пути неизбежной платой за общность будет потеря деталей; поскольку, принимая неравное равным, можно упустить серьезные стороны различия объектов. Однако, как говорил еще Н. Кузанский, “равенство предшествует неравенству” [1], и, определяя основания для сходства, равенства и подобия молекул, можно глубже понять причины их различия и тем самым конкретизировать обратный путь ко все более тонкому и детальному различению молекулярных составов, структур и форм.

Заметим, что принцип отождествления лежит в основе периодической системы элементов. Короткопериодный вариант системы объединяет в группы не только изовалентные *s*- и *p*-элементы, но и триады *d*-элементов, а также семейства *f*-элементов. Вместе с тем каждая клетка системы элементов содержит некий набор, ансамбль, состоящий из изотопов, возбужденных состояний атомов (“электронных изомеров”) и аллотропных модификаций, отождествляемых посредством понятия “элемент”.

Используем в качестве простейшего строительного элемента системы молекул введенное нами ранее представление об изостерном ансамбле [16]. Изостерный ансамбль представляет собой множество молекул, имеющих равное число валентных электронов (*Z*) и ядер (*N*). Он включает молекулы с одинаковой валентной оболочкой, но различным невалентным остовом (например, NH_3 — PH_3 — AsH_3), молекулы-изостеры (с равным числом невалентных электронов, например, бензол — боразол или CO_2 — N_2O) и, наконец, молекулы-изомеры всех типов. Нетрудно видеть, что объединенные в изостерный ансамбль молекулы зачастую обладают весьма близким набором химических и физических свойств. Действительно, в случае изомеров подобная близость свойств нередко приводит к трудностям разделения или идентификации изомерных соединений, причем наиболее часто эта проблема возникает в органической химии. Феномен изостеризма, впервые обнаруженный в начале века Лэнгмюром [17] и подробно изучавшийся Эрленмейером [18] и Губе [19], наибольшее значение получил в неорганической химии (см. обзор [20]). Что касается физико-химического сходства одинаково построенных молекул, содержащих атомы-аналоги по периодической системе, то оно неоднократно использовалось для доказательства справедливости самого периодического закона и в дополнительной аргументации не нуждается. Таким образом, выделение изостерного ансамбля в качестве первичного элемента молекулярной систематики представляется оправданным как с точки зрения опыта и традиции, так и химической интуиции.

Отношения эквивалентности. Пространство изостерных ансамблей

Два любых изостерных ансамбля можно различить по величинам Z (числу валентных электронов) и N (числу ядер). В этой связи очевидным способом упорядочения множества изостерных ансамблей является расположение их в виде двухмерной схемы в координатах Z, N , каждой точке которой соответствует один изостерный ансамбль. Подобный способ классификации представляет собой не что иное, как выбор двух отношений эквивалентности — “быть изовалентным” (Z) и “иметь равное число ядер” (N), которые разбивают все множество изостерных ансамблей на непересекающиеся классы эквивалентности. Ограничимся рассмотрением молекул, содержащих s - и p -элементы², и проанализируем следствия подобной классификации.

В полученном пространстве эквивалентности, которое далее будем называть пространством изостерных ансамблей (ПИА), определим наряду с *клеткой* ($Z = \text{const}, N = \text{const}$) *строку* ($N = \text{const}$), *столбец* ($Z = \text{const}$) и *диагональ* (произвольная прямая, не параллельная ни одной из осей). Очевидно, что любая строка и любой столбец в ПИА естественным образом ограничены. Действительно, поскольку любой

клетке отвечает разбиение натурального Z на N слагаемых $\sum q_i = Z$,

(где $q_i \leq 8$ — номер группы i -го атома в таблице Менделеева), то множество изостерных ансамблей на плоской схеме заключено между двумя диагоналями $N = 1/8 Z$ и $N = Z$. Это означает, что в бесконечном (хотя и счетном) множестве изостерных ансамблей можно оперировать со строками (рядами N -атомных молекул) и столбцами (изовалентными рядами), имеющими конечную длину.

Правило двух полюсов

Введенное ПИА является упорядоченным множеством разбиений чисел $Z = \sum_N q_i$ на части и обладает одной интересной теоретико-числовой особенностью. Сформулируем следующую теорему.

Теорема. Движение по строке вправо или по столбцу вниз с необходимостью приводит к росту значений q_i . Обратное перемещение по строке влево или по столбцу вверх приводит, наоборот, к уменьшению q_i .

Очевидное доказательство этой теоремы состоит в том, что для $Z = \text{const}$ изменение числа частей N сопряжено с изменением величин частей, а в случае $N = \text{const}$ изменение суммы Z требует изменения величин слагаемых q_i .

Поскольку q_i суть номера групп элементов в периодической системе, а при нарастании номера группы в периодах нарастает электроотрицательность элементов, то следствием указанной теоремы будет являться тот факт, что правая нижняя часть ПИА будет заполнена изостерными ансамблями, образованными из сильно электроотрицательных элементов, тогда как в левой верхней части ПИА будут преобладать молекулы, составленные из менее электроотрицательных элементов.

² Заметим, что множество s - и p -элементов образует восемь классов эквивалентности по отношению Z и является частным случаем рассматриваемой классификации для $N=1$.

Подобное качественное правило распределения типов изостерных ансамблей в ПИА приводит к концентрации вблизи правой нижней границы молекул, являющихся сильными окислителями, мощными неорганическими кислотами и суперкислотами, а также частиц, проявляющих нуклеофугные свойства. Возле левой верхней границы, напротив, сконцентрируются мощные восстановители, сильные основания и нуклеофилы. Подобную полярность химических свойств молекул, расположенных у разных полюсов, можно убедительно проиллюстрировать громадным количеством примеров. Выбрав отношение N/Z (тангенс угла наклона диагонали, соединяющей точку ПИА с началом координат) в качестве меры близости молекулы к одному из полюсов ПИА, будем варьировать эту величину (рис. 1).

Минимальным значением N/Z характеризуются фториды, оксофториды и оксиды ксенона, галогены и интергалогидные соединения, фториды кислорода и халькогенов, магические кислоты типа HSbF_6 , HClO_4 , FSO_3H , перекиси, кислород, азотная кислота. Далее следуют галогениды и оксиды азота и его аналогов, полинитро-, полициано- и полигалогенпроизводные углеводородов и галогениды третьей группы. С ростом N/Z осуществляется переход к силикатам, алюмосиликатам, боратам, органическим кислотам, аминокислотам, амидам, карбонильным соединениям; далее следуют производные гидроксиламина, гидразина, ненасыщенные углеводороды, спирты, амины и, наконец, алканы. В ту же область попадают щелочные амиды, алкоголяты и соли CN -кислот. Наибольшее значение N/Z достигается для карборанов и боранов, щелочных и щелочноземельных гидридов и боргидридов, а также для щелочных металлов. Ход указанных тенденций сохраняется и для соединений любого отдельно взятого элемента.

Указанная дуальность свойств вдоль полюсов ПИА еще более усиливается, если включить в рассмотрение катионы и анионы, изовалентные нейтральным частицам. Два крайних типа химической индивидуальности, порождаемые правилом двух полюсов в ПИА, имеют определенную аналогию с существованием двух полюсов (металлы и неметаллы) в периодической системе элементов, однако подобная дуальность свойств молекул в ПИА не связана, очевидно, с участием невалентной оболочки и потому имеет статус качественно новой закономерности, свойственной систематике молекул.

Молекула и вещество

Как известно, периодический закон формулируется не только для атомов, но и для образуемых ими простых тел. Применяя принцип последовательного отождествления, можно, подсчитывая отношение N/Z , перейти от плоскости, содержащей пары натуральных чисел, к числовому отрезку $[1/8, 1]$, содержащему числа рациональные. При этом одинаковой величиной N/Z будет характеризоваться как изолированная молекула, так и вещество, ею образованное; иначе говоря, отношение N/Z инвариантно относительно ассоциации. В этой связи классический вопрос о дальтонидах и бертоллидах сводится фактически к вопросу о том, можно ли выразить состав вещества точкой на отрезке рациональных чисел, или же для этого необходимо использовать числовой интервал. Рассматривая кристаллические формы вещества, заметим, что два крайних типа решеток — металлическая и молекулярная — согласуются с наибольшим (1) и наименьшим ($1/8$) значениями N/Z . Следует также упомянуть, что изостерные вещества могут проявлять способность к изоморфному замещению, а отношение N/Z играет важ-

ную роль в изучении интерметаллических соединений (фазы Юм-Розери), а также используется при оценке межатомных расстояний в кристаллохимии [21].

Органическое и неорганическое

Рассмотренное выше правило двух полюсов позволило качественно связать типы химической индивидуальности молекул с их общим местоположением в ПИА. При этом отчетливо выявилась условность

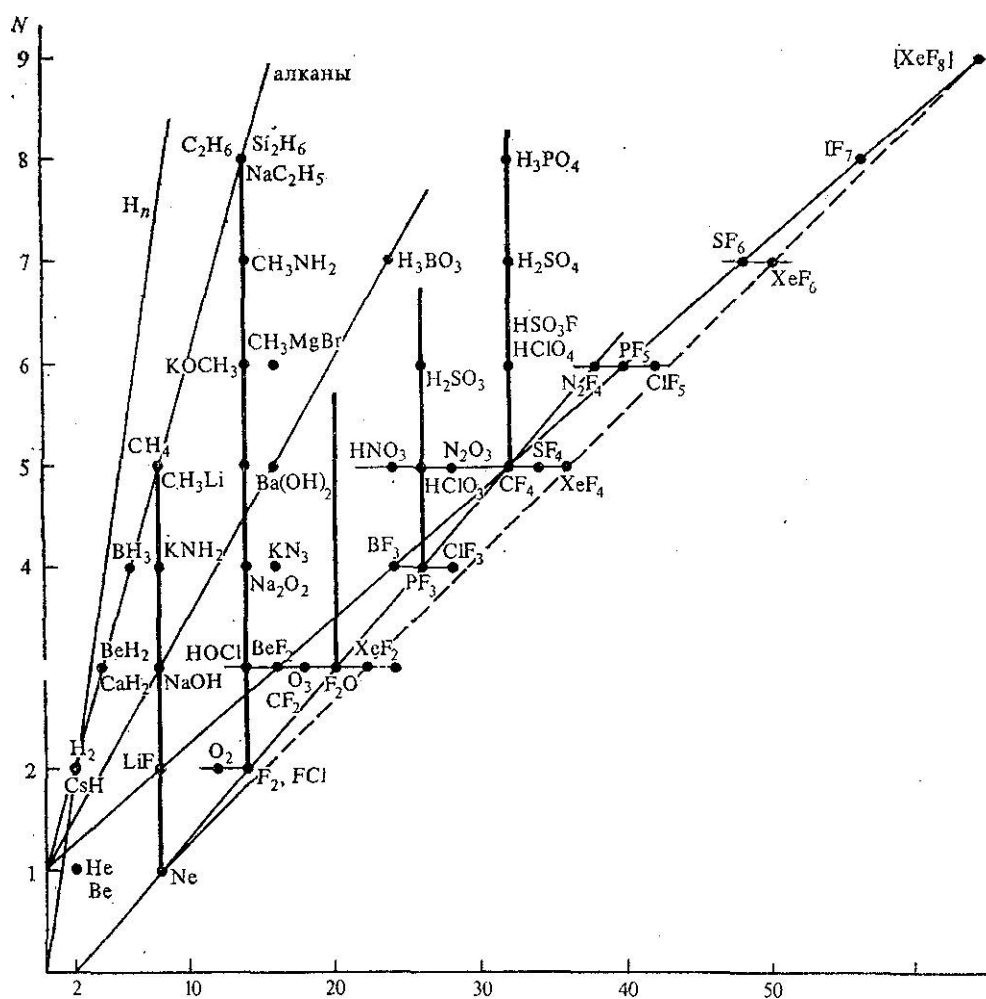


Рис. 1. Пространство изостерных ансамблей, построенное в координатах Z (число валентных электронов) — N (число ядер). Показаны отдельные типичные представители каждой клетки и некоторые типы рядов

разделения соединений на органические и неорганические. Действительно, органические вещества, характеризующиеся богатейшим разнообразием структур и форм, оказываются самым естественным образом заключены между производными борводородов (существующих в форме выпуклых каркасных многогранников) и производными сили-

катов и алюмосиликатов, образующими цепи, циклы и трехмерные структуры. Такой аспект классификации представляет интерес как в познавательном, так и методическом плане, поскольку сохранившееся до наших дней раздельное преподавание органической и неорганической химии, являющееся печальным наследием XIX в., затрудняет понимание единства материального мира. Системный курс преподавания основ химии, затрагивающий описание структуры и свойств молекул, может и должен базироваться на основе молекулярной систематики, подобно тому как изучение свойств элементов основывается на периодическом законе. Изучение химии отдельно взятого элемента могло бы включать построение подпространств ПИА, содержащих молекулы данного элемента в виде плоских таблиц. Составление и сопоставление таких таблиц для разных элементов — превосходный способ обучения, доставляющий к тому же чисто эстетическое удовольствие. Что касается органических соединений, то с уменьшением N/Z осуществляется переход от насыщенных к ненасыщенным и ароматическим соединениям, от ациклических к алициклическим и гетероциклическим структурам, от аминов и спиртов к карбонильным соединениям и производным карбоновых кислот, нитросоединениям, полиспиртам и так далее, вплоть до полностью галогенированных углеводородов с минимальными значениями N/Z . В соответствии с правилом двух полюсов при таком переходе наблюдаются закономерное изменение свойств, характеризующее, например, переходом от слабых СН-, NH- и OH-кислот ко все более сильным, уменьшение нуклеофильности частиц и ее трансформация в нуклеофугность, движение от неэлектрофильных катионов (типа NR_4^+) ко все более реакционноспособным катионам (RCO^+ , NO_2^+ , Hal^+).

Функциональная группа

Широко распространенное в химии понятие функциональной группы приобретает сквозь призму модели ПИА новый смысловой акцент. Функциональная группа мыслится обычно как одновалентный радикал, поэтому построение подпространства радикалов (молекул с нечетными Z) означает одновременно попытку построения естественной системы функциональных групп. Нетрудно убедиться, что резонансные электронодонорные группы (например, алкиламино- или алкокси-группы) имеют большие значения N/Z , тогда как резонансные электроноакцепторы (нитро-, циано-, карбонильные группы) соответственно меньшие. Аналогично обстоит дело и с индуктивными акцепторами и донорами, для которых ранее [16] мы показали общую симбатность между изменением σ_I -констант и величиной N/Z . Подобные тенденции опять-таки отражают справедливость правила двух полюсов для любого подпространства ПИА. Разумеется, они носят качественный характер, и выявление количественных взаимосвязей требует жесткого различения изомеров и изостеров внутри ансамбля.

Рассмотрим теперь произвольную молекулу AH , где A — фиксированный заместитель (субстрат), а радикал H варьируется. Такой ряд будет выражать идею гетерологического ряда (по Жерару), а в современных терминах соответствует корреляционной серии. (Любопытно, что с точки зрения теории множеств мощность любого бесконечного гетерологического ряда следует признать равной мощности ПИА в целом.) Правило двух полюсов должно выполняться и для произвольного гетерологического ряда AH . Если правило двух полюсов влечет конкретные химически значимые тенденции, то такие тенденции должны выполняться и для любого ряда AH . Если теперь варьировать

субстрат (радикал А), то все пространство изостерных ансамблей (множество) предстает в виде объединения бесконечного числа гетерологических рядов (подмножеств), и при этом химически значимые тенденции во множестве и любом его подмножестве, то есть в целом и любых его частях, должны совпадать. В идеализированном случае (если бы местоположение заместителя в ПИА жестко закрепляло бы за заместителем наперед заданный аддитивный инкремент любых его свойств) ПИА молекул являлось бы универсальной аддитивной схемой. В действительности же дело обстоит так, что аддитивность свойств выполняется лишь в отдельных частях ПИА. Типичный пример — набор σ -констант заместителей, удовлетворительно описывающий свойства нескольких гетерологических рядов, требующий модификации при переходе к рядам другого типа.

Обобщенная гомология

Помимо выражения рядов гетерологических, использование ПИА позволяет в удобной графической форме представить традиционное понятие о рядах гомологических. Если в молекулу привносится какой-либо новый фрагмент и эта процедура повторяется произвольное число раз, то образующийся ряд, очевидно, будет выражаться диагональю в ПИА. Таким образом, диагональ служит обобщением и формализацией понятия химической гомологии. Ранее предлагалось описывать гомологию посредством двухвалентного [23] (или многовалентного [24]) модуля; такой модуль в рамках ПИА можно выразить количественно, например парой $(\Delta Z, \Delta N)$ или отношением $\Delta N/\Delta Z$, где ΔN и ΔZ — число привносимых ядер и валентных электронов. Одинаковые гомологические ряды (например, алканы, алифатические амины и спирты) выражаются в ПИА набором параллельных диагоналей с одинаковым $\Delta N/\Delta Z$. Различие в величине $\Delta N/\Delta Z$ характеризует тип гомологии — органической (CH_2 -гомология, винилология, фенилогия, бензаннелирование) с большими значениями $\Delta N/\Delta Z$ или неорганической (полисиликаты, полисульфо- и политиокислоты) с малыми значениями $\Delta N/\Delta Z$. Особым типом обобщенной гомологии ($\Delta N/\Delta Z = 1$) являются ряды последовательного гидрирования (изологические ряды); крайними типами гомологии являются, очевидно, столбец и строка. В отдельный класс гомологии могут быть выделены простейшие полипептиды ($\Delta N/\Delta Z = 7/22$) и имеющие близкий модуль сахара ($\Delta N/\Delta Z = 1/3 = 7/21$). Интересной и неисследованной областью может являться сопоставление конкретных гомологических модулей для органических и неорганических полимеров и сополимеров, а также белковых и полисахаридных цепей.

Таким образом, модель ПИА является первым шагом при проведении систематики молекул. Несмотря на кажущуюся формальность построения, эта модель оказывается тесно связанной с общими представлениями о химическом сходстве и различии, закрепленными химической традицией в понятиях гомологии, изостеризма, органического и неорганического, функциональной группы. ПИА позволяет свести в единое целое разрозненные и неэксплицированные представления о молекулярных рядах и связать общие тенденции в изменении молекулярных свойств с положением изостерных ансамблей в ПИА. Это, на наш взгляд, является определенным аргументом в пользу ее естественности. Для определения положения молекулы в ПИА достаточно, вообще говоря, знать лишь ее брутто-формулу. Ниже мы покажем, что ПИА несет более глубокий, скрытый смысл, позволяющий анализировать структурно-топологические тенденции в системе молекул.

Пространство эквивалентности молекулярных графов

Любой изостерный ансамбль соответствует набору разбиений натурального числа. С каждым отдельным разбиением натурального четного числа можно связать иной тип математических объектов — граф, выражаемый обычно в виде множества точек, соединяемых дугами или ребрами. Для любого графа можно подсчитать число вершин V , число ребер R , а также перечислить степени вершин d_i (число исходящих из каждой вершины ребер) и указать способ соединения вершин между собой. Очевидно, что $\sum d_i = 2R$, поэтому набор всех d_i пред-

ставляет собой разбиение числа $2R$ на V слагаемых. Отождествляя Z и $2R$, N и V , q_i и d_i , можно перейти от разбиений, выражающих состав вещества, к возможным графам, связанным с данным составом. Это согласуется с интуитивно очевидным химическим понятием изомерии, однако не все графы с данным разбиением найдут соответствующий образ среди традиционно используемых в химии молекулярных структур. Для устранения «лишних» структур нами ранее было введено понятие льюис-графа молекулы (или G_L -графа [16]), которое, с одной стороны, эквивалентно обычной льюисовской структуре, а с другой стороны, более строго ее эксплицирует, поскольку соответствует математическому объекту — графу. (При этом для дипольной структуры подбирается льюис-граф ее изостера, удовлетворяющего правилу октета и имеющего степени вершин, равные номеру группы в системе элементов; неподеленные пары выражаются петлями в льюис-графе.) В таком случае изостерный ансамбль мыслится как набор льюис-графов с равным числом вершин и ребер, включающий, как частный случай, изомеры.

В результате такого перехода от одних математических объектов к другим пространство изостерных ансамблей предстает как часть пространства эквивалентности графов, причем строка отвечает множеству графов с данным числом вершин, а столбец — графам с заданным числом ребер. Правило двух полюсов, сформулированное для разбиений (составов), справедливо и для графов. Сами по себе разбиения не заключали в себе информации о каких-либо пространственных свойствах молекул; графы, однако, являются объектами реального евклидова пространства и обладают двумя новыми (топологическими) характеристиками: связностью (числом компонент K) и цикломатическим числом (для планарных графов — числом циклов C) [25]. Две эти новые характеристики определяются, вообще говоря, только балансом между V и R , а именно $V - R + C - K$ (частным случаем такого выражения является знаменитая теорема Эйлера о многогранниках) [25]. Поскольку $N = V$, $Z = 2R$, то оказывается, что сам по себе состав молекулы каким-то образом контролирует ее топологические характеристики! Говоря более строго, соотношение между числом валентных электронов и ядер должно определять связность молекулы как целого, а также определять число неподеленных пар, кратных связей и циклов (суммируемых в льюис-графе величиной C). Заметим, что в квантовой химии сходные следствия возникают в крайнем случае в результате расчета, но никак не выступают в качестве исходного постулата.

Правило двух топологических границ связности

Сделаем одно замечание методологического характера. Может возникнуть резонный вопрос, каков смысл анализа молекул с двух-

центровыми связями, выражаемых посредством льюис-графов, если классическая валентная черта утратила, казалось бы, свой былой смысл в связи с появлением представлений об электронной плотности, делокализации и т. д.? Ответом на такой вопрос является, во-первых, тот факт, что любая классификация в рамках определенной модели позволяет четко и контрастно выявить границы применимости данной модели, т. е. в рассматриваемом случае концепции двухцентровости. Во-вторых, мы анализируем мощностные характеристики изостерных ансамблей и, подсчитывая число ребер, тем самым подсчитываем число заполненных двухэлектронных молекулярных орбиталей, которые для двухатомных молекул, например, определяют порядок связи. И наконец, графы являются универсальными междисциплинарными моделями, отражающими комбинаторно-топологические свойства объектов любой природы.

Представление ПИА как пространства эквивалентности графов в координатах R , V (рис. 2) показывает, что выше диагонали $V=R+1$ графы всегда несвязны (для их связности в обычных графах с «двухконечными» ребрами таких ребер попросту не хватает). Такая граничная диагональ, соответствующая графам деревьев, в молекулярной систематике отвечает насыщенным углеводородам, а также мономерным аналогам и гомологам молекул BH_3 , BeH_2 и LiH . Таким образом, критерием несвязности в терминах валентных электронов и ядер является выражение $V > (1/2Z + 1)$, т. е. для существования молекулы как связанного целого число ядер не может более чем на единицу превышать число связей (двухцентровых МО). Это правило строго выполняется для всех молекул с двухцентровыми связями и нарушается лишь для класса боранов, т. е. молекул с трехцентровыми делокализованными связями, для которых невозможно написать связную льюисову структуру.

Поскольку в качестве модели нами выбран льюис-граф молекулы, для которого справедливо правило октета, можно показать [16] существование правой нижней границы связности в ПИА, которая также определяется топологическими свойствами молекул, а именно правее этой границы связные графы не подчиняются правилу октета, а несвязные могут ему удовлетворять. Эта граница достигается при $N = 1/3(1/2 Z - 1)$ и соответствует полностью галогенированным структурам, не содержащим кратных связей, например F_2 , OF_2 , NF_3 , CF_3NF_2 , C_2F_6 и т. д. Исключением из этого правила будут являться молекулы типа ClF_3 , SF_4 , XeF_4 , PF_5 , IF_5 , SF_6 , XeF_6 , IF_7 , которые не могут быть описаны в рамках классической концепции двухцентровых связей и при расчетах в базисе s - и p -орбиталей содержат многоцентровые связи [26].

Таким образом, ПИА содержит две топологические границы связности, выше и, ниже которых либо наступает несвязность, либо появляются молекулы, не содержащие классических двухцентровых связей; В терминах теории МО это означает, что по мере приближения к правой нижней границе происходит заселение разрыхляющих МО, ведущее к дестабилизации молекул, тогда как существование левой верхней топологической границы обусловлено недостатком связывающих МО для обеспечения целостности молекул, их топологической связности.

Топологический гомеоморфизм молекулярных скелетов

Как было показано выше, представление о связности или несвязности молекулярного графа вытекает из соотношения между V и R или

N и Z . Следующая характеристика графа — цикломатическое число C оказывается другим важным топологическим признаком молекулы. Поскольку для односвязных графов $V = R + 1 - C$, то графы с одинаковым числом циклов располагаются на диагоналях, параллельных линии $V = R$ (см. рис. 2).

Следуя принципу последовательного отождествления, объединим графы с равным числом циклов в новые классы эквивалентности. Та-

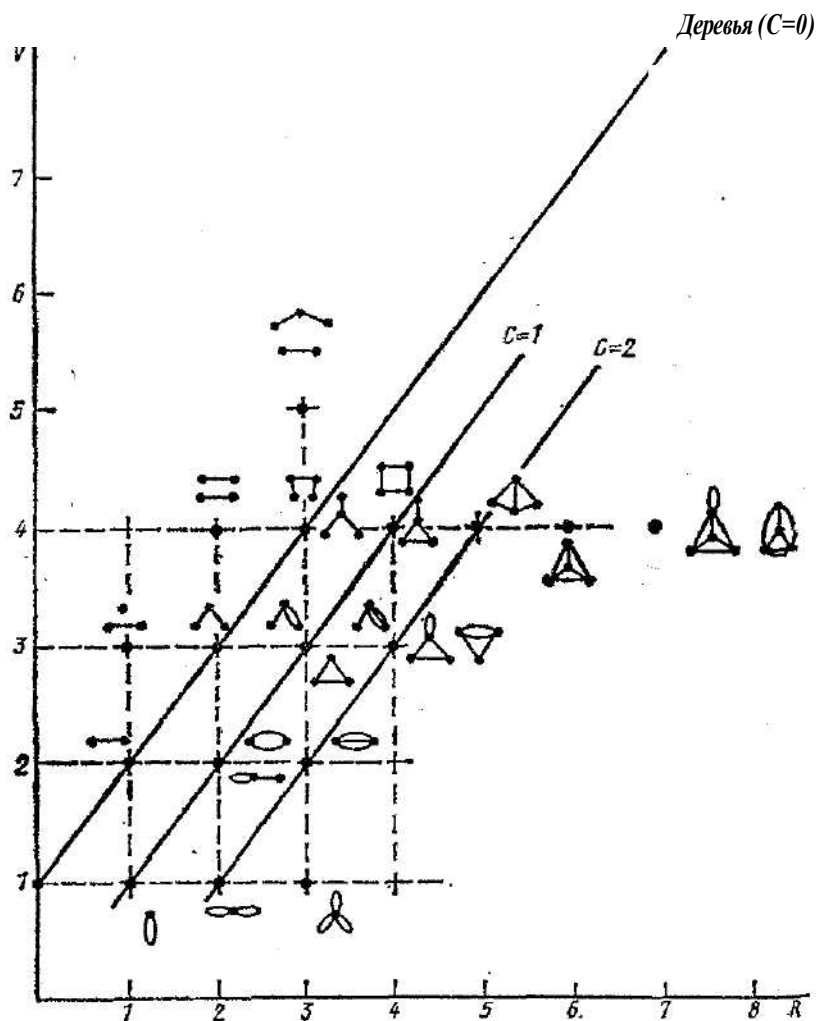


Рис. 2. Пространство эквивалентности графов в координатах R (число ребер) — V (число вершин). Показаны отдельные представители каждой клетки. На сплошных линиях находятся связные графы с равным числом циклов

кая процедура находит емкий и наглядный способ своего выражения в виде раздувания графа изнутри (при модельном допущении, что его ребра и вершины изнутри полые и бесконечно растяжимы) (рис. 3, а). При этом граф отображается в иной топологический объект — замкнутую ориентируемую поверхность (сферу, тор и т. д.), содержащую столько ручек, сколько было циклов в исходном графе. Как известно,

именно число ручек является топологическим инвариантом указанных поверхностей и определяет их топологическую классификацию [27], поэтому можно перейти к аналогичной классификации типов молекулярных скелетов. Топологически гомеоморфными оказываются не

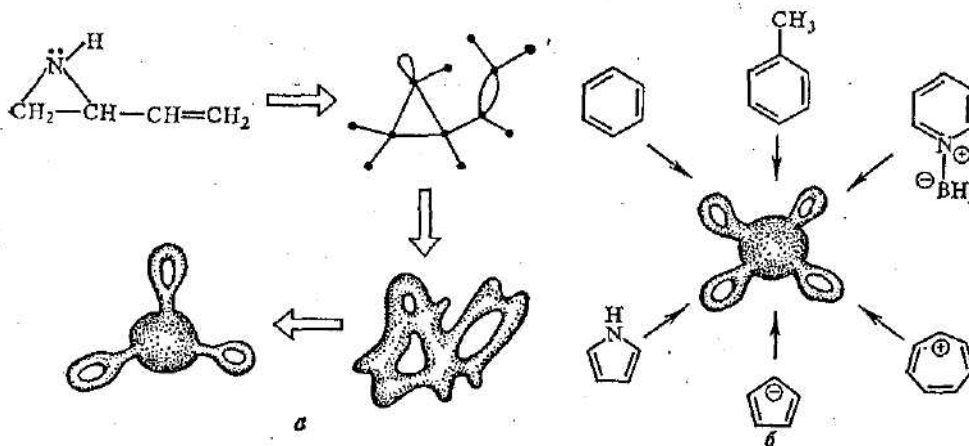


Рис. 3. а — иллюстрация последовательного перехода от классической структурной формулы молекулы к соответствующей ей поверхности (раздувание графа); б — топологический гомеоморфизм ряда пи-изовалентных молекул

только изомеры и изостеры, но и структуры, отличающиеся на CH_2 -группу, т. е. классические гомологи; гомеоморфными являются и сходные по свойствам пи-изовалентные соединения, например бензол, пиррол, катион тропилия и циклопентадиенил-анион (рис. 3,б). Топологически идентичны циклы с любым числом звеньев, в том числе двойная связь (как цикл длины 2) и неподеленная пара (как цикл длины 1).

В результате можно дать топологическую классификацию молекул [16, 36], расположив их по мере нарастания числа ручек, т. е. по роду поверхности. По мере уменьшения числа ручек молекулы становятся как бы все более насыщенными, причем для структур, содержащих не-поделенную пару, дополнительное «насыщение» достигается превращением неподеленной пары в координационную связь. Так, например, аммиак (гомеоморфный тору) при протонировании или взаимодействии с триалкилбором образует молекулы, гомеоморфные сфере (рис. 4, а). В полученной классификации двум известным гомологическим рядам бороводородов B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6} не удастся, казалось бы, найти топологический аналог в ряду замкнутых ориентируемых поверхностей, поскольку, если вести подсчет величины C по формуле $C=1/2 Z - N+1$ (т. е. предполагая односвязность этих структур), то будут получены отрицательные значения C . Между тем, поскольку в ПИА два этих ряда лежат выше левой верхней границы несвязности и должны являться соответственно двух- и трехкомпонентными, то подстановка величины K в общую формулу $C=1/2 Z - N+K$ отвечает величине $C=0$. (Заметим, что внедрение фрагмента BH аналогично фрагментам CH_2 и CN не изменяет рода молекулярной поверхности.)

Если проанализировать тенденции в ПИА с точки зрения изменения рода поверхности, то правило двух полюсов удастся переформулировать в терминах изменения величины C . Действительно, движение

в ПИА вправо или вниз влечет прибыль C , тогда как движение в обратном направлении отвечает убыли C .

Как видно, род молекулярной поверхности (число ручек C) является новой важной топологической характеристикой молекулярной структуры.

Своеобразная симметрия между связностью и родом поверхности позволяет сформулировать в рамках ПИА (а следовательно, и в рамках льюисовых структур) новый принцип сохранения.

В химической реакции изменение суммы родов поверхностей (ΔC) равно изменению числа компонент, в реакции (ΔK). Действительно, если в реакции соблюдается материальный баланс (т. е. сохраняются V и R), то в силу $V-R = K-C$ следует $\Delta C = \Delta K$. Это означает, что в химических реакциях неподделенные пары, циклы и кратные связи не могут бесследно исчезать и их суммарное число сохраняется в реакциях изомеризации или замещения ($\Delta K=0$) и изменяется пропорционально числу компонент в реакциях гетеролитической ассоциации или диссоциации. В качестве при-

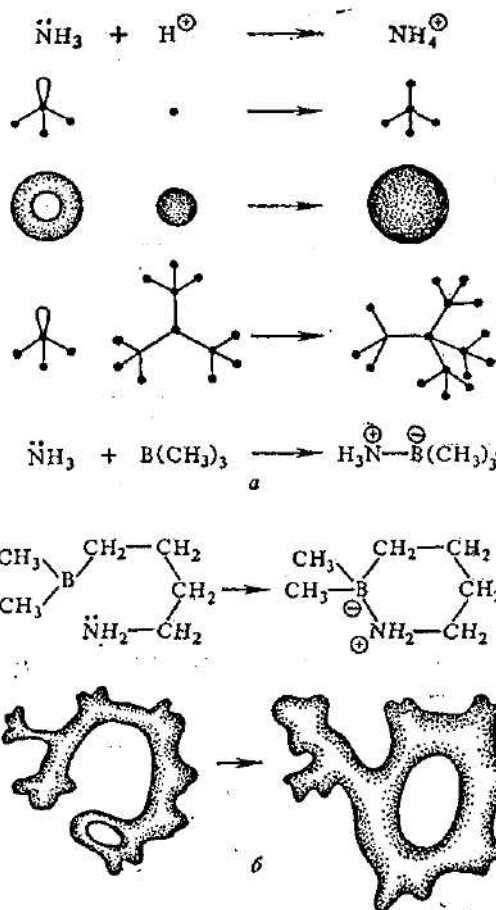


Рис. 4. *a* — пример изменения рода поверхности при химической реакции. Показаны льюис-графы молекул и соответствующие им поверхности; *б* — сохранение рода поверхности при изомеризации

мера можно рассмотреть рис. 4, *a* ($\Delta K=1$) и рис. 4, *б* ($\Delta K=0$).

Структурные тенденции. Симметрия изовалентного ряда

В самой грубой лапидарной формулировке закономерности изменений формы молекул в ПИА сводятся к тому, что в строках молекулярные формы меняются, в столбцах молекулярные формы наследуются. Такой принцип подтверждается огромным фактическим материалом, заключенным в известных правилах Гиллеспи [28] или Уолша [29, 30]. В качестве типичного примера можно рассмотреть фрагмент строки трехатомных молекул, содержащих 16-, 18- и 20-электронные молекулы (рис.5). Для многоатомных молекул изомеры (изомеры) могут довольно серьезно различаться по форме, однако в этом случае в столбце будет наследоваться форма каждого отдельного изомера (изостера). Ярким примером могут служить бутан и изобутан, которые внутри столбца образуют изовалентные ряды П-образной и У-образной формы, приводя соответственно к молекулам F_2O_2 и NF_3 .




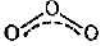

Форма			
Z	16	18	20
Молекула (угол между p-элементами)	$\ominus \text{N}=\text{N}=\text{O} \cdot$ (180)	 (116,8)	$\text{F}-\text{O}-\text{F}$ (104)
	$\text{F}-\text{C}\equiv\text{N}$ (180)	 (116)	$\text{F}-\text{CH}_2-\text{F}$ (108,5)
	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (180)	$\text{F}-\text{CH}=\text{O}$ (121)	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ (111,5)
	$\text{H}-\text{N}=\text{N}=\text{N}^{\ominus}$ (180)	$\text{HO}-\text{CH}=\text{O}$ (124,3)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (110)
	$\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (180)	$\text{F}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (121)	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3$ (108)
	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ (180)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{O}$ (123)	
	$\text{CH}_3-\text{B}=\text{O}$ (180)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$ (123,9)	
	$\text{CH}_3-\text{N}^{\oplus}\equiv\text{C}^{\ominus}$ (180)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (124)	
	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ (180)		
	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ (180)		

Рис. 5. Изменение и наследование формы молекул в строке и столбцах (на примере изменения валентного угла)

Иными словами, внутри каждого столбца можно выделить новые классы эквивалентности, в которых будет сохраняться форма скелета. Такой тип эквивалентности сводится фактически к «вдавливанию» протона внутрь связанного с ним ядра *p*-элемента (например, при переходе $\text{CH}_4-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{HF}-\text{Ne}$). С точки зрения теории графов этой процедуре отвечает замена петель вершины степени 1, т. е. своеобразная склейка висячих вершин с инцидентными им вершинами. Разумеется, можно пойти обратным путем: исходя из молекулы, содержащей только неподеленные пары (петли), двигаться вверх по столбцу, «разрезая» петли и превращая их в висячие вершины. Возможность такого взаимопревращения петель и висячих вершин, неподеленных пар и связей X—H приводит к симметричному строению любого столбца ПИА, что иллюстрируется рис.6. Относительно середины столбца каждая молекула отображается в единственный антисимметричный (по Шубникову) образ. Молекулы, лежащие на середине столбца, преобразуются сами в себя или переходят в соседа по клетке; таким молекулам, очевидно, отвечает равенство числа X—H связей и неподеленных пар. Подобной особенностью обладают, например, сахара или по-липептиды на основе глицина.

Задача комбинаторного перебора всех молекул столбца, входящих в одинаковый класс эквивалентности, сводится, очевидно, к возможности расстановки метки, каковой является неподеленная пара (или связь X—H) на всех неэквивалентных *p*-центрах молекулы; это определяется в конечном итоге точечной группой молекулы

Середина
столбца





































8	C_2H_6 	9	 
7	CH_3NH_2 	8	  
6	CH_3OH  N_2H_4 	7	    
5	CH_3F  NH_2OH 	6	     
4	FNH_2  H_2O_2 	5	    
3	FOH 	4	  
2	F_2 	3	 
<i>N</i>	<i>Z</i> -14	<i>N</i>	<i>Z</i> -18

Рис. 6. Иллюстрация симметричной группировки молекул в столбцах относительно операции превращения неподделенных пар в X—H-связи (петель в висячие вершины)

или группой автоморфизмов льюис-графа. В этом случае, например, пары молекул метанол — гидразин, метилфторид — гидроксиламин, фторамин — перекись водорода предстают как возможные способы расстановки двух, трех или четырех неподделенных пар на скелете этана. Для решения подобных «электронно-комбинаторных» задач применимы обычные методы перечисляющих функций [24], причем объектами могут являться иллидные и бетаиновые структуры.

Молекулярная периодичность

Вопрос, поставленный в заглавии статьи, нуждается в методологическом анализе. Действительно, при введении ПИА как модели для естественной систематики молекул неразличимыми принимались молекулы внутри изостерного ансамбля. Поскольку такие молекулы содержат ядра, различающиеся невалентной оболочкой (например, NH_3 и PH_3), то наиболее простым способом придания периодичности рассматриваемой систематике могло бы являться введение различающегося признака (третьей координаты) и анализ тенденций в трехмерном пространстве. Такой путь, однако, имеет определенные сложности, а самое главное, является весьма бедным в методологическом отношении, поскольку не привносит принципиальной новизны в проблему молекулярной периодичности, сводя ее фактически к атомной.

Другим путем является сопоставление строк и столбцов в ПИА, т. е. поиск новых типов периодичности, обусловленных молекулярным, а не атомным сходством. Рассмотрим в этой связи продвижение вправо по строке из произвольной клетки ПИА, содержащей атомы только $2p$ -элементов. При последовательном добавлении электронов (и сорт-

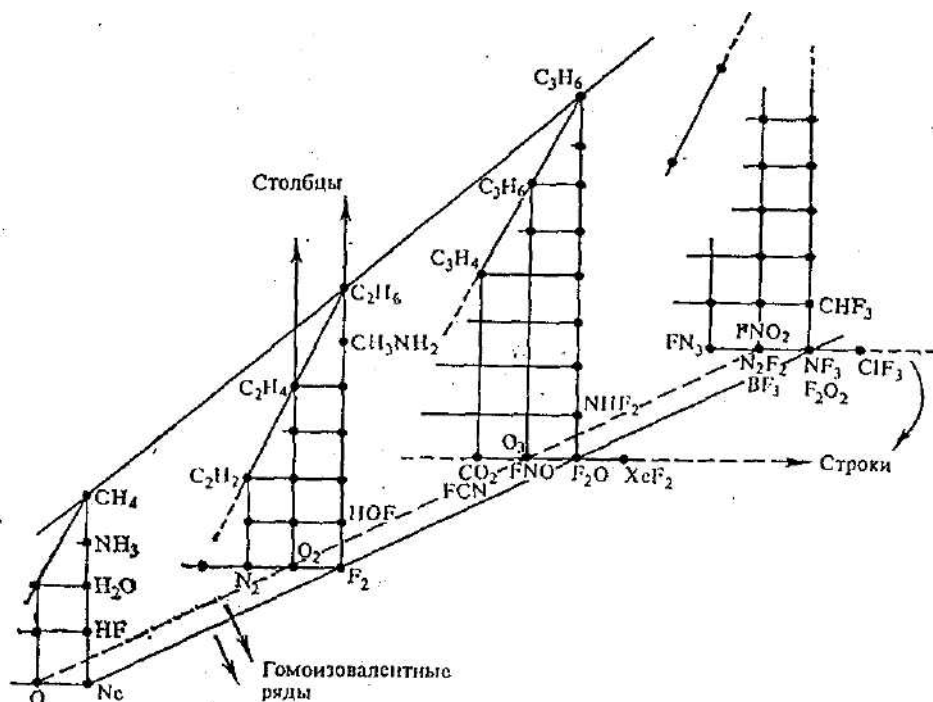


Рис. 7. Молекулярная периодичность, выражаемая трехмерным расположением блоков (см. текст)

ветственно протонов в ядра) в молекуле начнут заполняться разрыхляющие МО, в результате чего молекула перестанет существовать как единое целое и будет стремиться к диссоциации, т. е. к несвязности молекулярного графа. Исходящий из такой клетки столбец будет наследовать подобную несвязность. Так, например, клетка Ne₂ порождает столбец типа H₂F₂, NH₄F, (NH₃)₂, (CH₄)₂, в котором связи между

Be	C	O	Ne			
			[CH ₄]			
	CO [C ₂ H ₂] N ₂	O ₂ [C ₂ H ₄]	F ₂ [C ₂ H ₆]			
	N ₂ O CO ₂ FCN [C ₃ H ₄] BeF ₂	FNO O ₃ [C ₃ H ₆] CF ₂	F ₂ O [C ₃ H ₈]	XeF ₂		
	FN ₃ FNCO N ₂ O ₂	O ₄ FNO ₂ COF ₂ BF ₃	NF ₃ F ₂ O ₂	ClF ₃		
	N ₂ O ₃	FNO ₂	CF ₄ NF ₃ O	SF ₄	XeF ₄	
	N ₂ O ₄	O ₂ NNF ₂	CF ₃ OF N ₂ F ₄	PF ₅	IF ₅	
			CF ₃ NF ₂	F ₂ ClCF ₃	SF ₆	XeF ₆
Размерность симплекса	1	2	3	4	5	IF ₇
Гибридизация	<i>sp</i>	<i>sp</i> ²	<i>sp</i> ³	<i>sp</i> ³ <i>d</i>	<i>sp</i> ³ <i>d</i> ²	<i>sp</i> ³ <i>d</i> ³
Топология <i>p</i> -скелета						

Рис. 8. Периодическая таблица столбцов. По вертикали — гомоизовалентные молекулы, по горизонтали — число *p*-элементов в молекулах; каждой клетке отвечает столбец ПИА. Указан минимальный тип гибридизации (и отвечающий ей симплекс), который может достигаться в гомоизовалентном ряду. Показана топология скелета *p*-элементов в этом ряду (число ручек отвечает числу вакантных орбиталей, пи-связей или циклов в молекуле)

молекулами, по крайней мере, ионные или водородные, но никак не ковалентные. Аналогичным путем из той же исходной клетки можно двигаться по диагонали гидрирования; нетрудно убедиться, что эта диагональ достигает того же столбца, несущего несвязность, например C₂—C₂H₂—C₂H₄—C₂H₆—(CH₄)₂ или N₂—N₂H₂—N₂H₄—(NH₃)₂. Таким образом, ПИА можно разбить на определенные совокупности (блоки) на основе числа *p*-элементов в молекуле. Если в каждом таком блоке выделить столбец, содержащий алкан, и совместить блоки

относительно указанного столбца, то получим трехмерную схему, показанную на рис.7. Такая схема будет характеризовать новый — молекулярный — тип периодичности.

Нижними членами всех столбцов, содержащих алканы, будут являться, очевидно, молекулы, расположенные в ПИА на диагонали $N=1/3(1/2 Z-1)$, т. е. знакомые нам представители правой нижней границы связности. Сдвиг на пару электронов влево по строке в любом блоке приводит к столбцам, содержащим алкены, еще левее будут располагаться столбцы, содержащие алкины и т. д. Нижние основатели каждого из таких столбцов приведены на рис.8. Признак, на основании которого были сопоставлены блоки, назовем гомоизовалентным. Оказывается, что этот признак нечувствителен к числу неподеленных пар или числу ядер водорода, однако тесно связан с топологией *p*-скелета и отражает гибридизацию атомов скелета. Действительно, гомоизовалентный ряд, образуемый алканами, содержит только сигма-связи. Движение по гомоизовалентному ряду влево приводит к появлению цикла, кратной связи или вакантной орбитали, оказывающихся эквивалентными, а при движении по такому ряду вправо возникает либо несвязность, либо появление *sp³d*-гибридного центра (рис.8). Фактически в любом блоке будут наследоваться структурный фрагмент или валентное состояние, появившееся в предыдущем блоке, а также появляться некое новое структурное качество, которое, в свою очередь, будет наследоваться последующим блоком. В этом, на наш взгляд, и заключен общий принцип молекулярной периодичности.

Проблема различимости

Проведенный выше анализ был основан на принципе неразличимости составляющих изостерный ансамбль молекул. Опыт проведения классификации изостерных ансамблей показал, что выбранные основания для систематики действительно во многом удовлетворяют критерию естественности. Вместе с тем реальной физической неразличимости между составляющими такой ансамбль молекулами нет, поэтому принципиальной задачей является поиск естественных признаков для различения объектов внутри ансамбля.

Различить две молекулы, отличающиеся невалентным остовом, казалось бы, не составляет труда — необходимо лишь подсчитать, например, число невалентных электронов остова. Между тем в силу определенного устройства периодической таблицы элементов может возникать проблема совпадения числа невалентных электронов двух молекул. Хорошим примером являются Si_2H_6 и CH_3GeH_3 , содержащие по 20 невалентных электронов (10+10 в первом случае и 2+18 во втором). Очевидно, такая задача сводится к различению разбиений, т. е. к задаче об изостерах. Рассмотренный пример относился к симметричному скелету; если же подобной симметрии нет, как это имеет место для пары BP и AlN , то возникает ситуация, когда молекулы отличаются фактически разным распределением невалентного остова (для указанного случая 2+10 и 10+2).

Задача об изостерах может быть решена, если ввести на множестве разбиений тривиальное отношение порядка (расположить числа в разбиениях строго по возрастанию, а сами разбиения — по мере увеличения первого, второго и последующих слагаемых). В этом случае разбиения можно занумеровать и сопоставлять между собой их номера, качественно характеризующие меру «гетероатомности» молекулы. Природа этого различающего признака, однако, будет характери-

зовать не мощный признак множества (как это было в случае N и Z), а фактически отношение на множестве.

Более сложной оказывается проблема различения двух неизоморфных графов. Отмечалось, что проблема нахождения удобного и универсального инварианта графа до конца не разрешена [31]. Идея сопоставлять каждому графу число весьма заманчива, для ее реализации предлагались различные индексы, в том числе характеризующие степень разветвленности графа или его информационной сложности [32].

Предположим, выбрав удобные числовые признаки, удалось различить пару изостеров, а для изостера — пару изомеров. На этом этапе возможна, однако, другая проблема, связанная с распределением меток на графе, как например на рис.9. Заметим, что с точки зрения

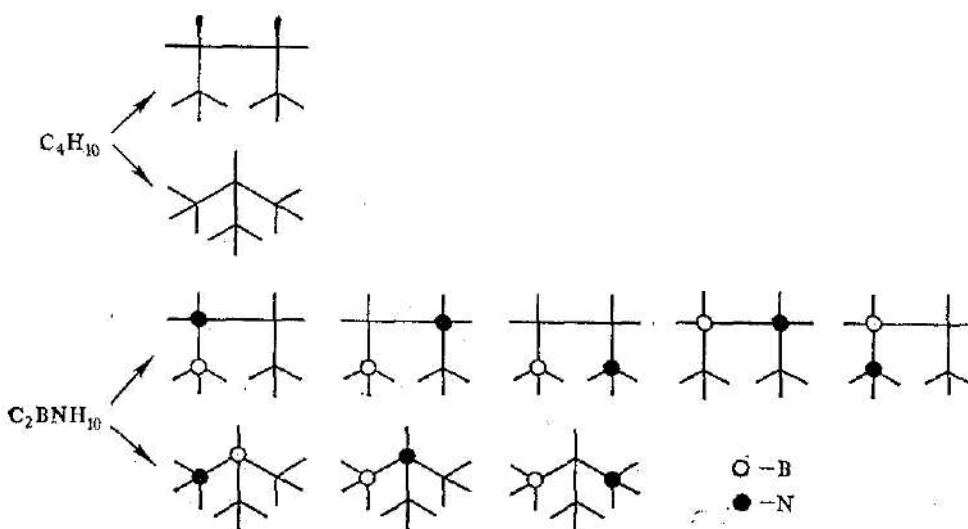


Рис. 9. Сходство и многообразие неэквивалентных изостеров и изомеров

комбинаторного анализа задачи о разбиениях, графах и распределениях меток решаются в принципе однотипным путем — посредством анализа орбит групп автоморфизмов тех или иных комбинаторных объектов. Еще Редфилд, один из творцов метода производящих функций, указывал, что определить количество неэквивалентных объектов в целом нетрудно, однако выбрать способ различения объектов такого рода между собой весьма сложно [33]. Как видно, проблема изостерного ансамбля глубоко затрагивает проблему различения комбинаторных объектов вообще. Укажем, что вне поля зрения остались проблемы геометрической, оптической, конформационной изомерии.

Таким образом, проблема систематики молекул разбилась на два этапа. Первый из них — выделение мощных характеристик молекул как множеств — порождает ПИА. Второй связан с различением комбинаторно-неэквивалентных состояний молекул и упирается в проблему сложности выбора признаков для их описания. Проблемы такого рода основаны на общесистемном (по Урманцеву) явлении полиморфизма [34] и тесно связаны с идеей иерархических пространств Маликова [35].

Попытка анализа поставленного в заглавии вопроса породила круг новых вопросов. Возможно, модель ПИА является хотя бы некоторым эскизом, наброском его решения. По крайней мере, пространство изостерных ансамблей предстает в виде некоей увлекательнейшей игры с определенными арифметическими, алгебраическими и комбинаторно-топологическими правилами, из которых порой вытекают любопытные для химиков следствия. Поразительно, однако, что природа нередко следует законам этой игры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузанский Н. Сочинения. М., 1979. Т. 1.
2. Александр Александрович Любичев. Л., 1982. 144 с.
3. Бутлеров А. М. Сочинения. М., 1958. Т. 3. С. 241.
4. Морозов Н. А. Периодические системы строения вещества. М., 1907. 437 с.
5. Морозов Н. А. Д. И. Менделеев и значение его периодической системы для химии будущего. М., 1907. 104 с.
6. Tiberica L. W. // Nature. 1927. Vol. 120. P. 585.
7. Даннльченко П. Т. // Труды Крымского НИИ нац.-культ. строительства к краеведения. Симферополь, 1934. Т. 4. С. 53.
8. Шемякин Ф. М. // Успехи химии. 1933. Т. 2, № 5. С. 630.
9. Grimm H. G. // Z. für Electrochemie. 1925. Bd. 31. S. 474.
10. Gorski A. Wspoteczne systemy klasyfikacji związków chemicznych. Warszawa, 1971. 253 p.
11. Сыркин Я. К. // Сто лет периодического закона химических элементов. М., 1971. С. 85.
12. Hefferlin R., Kuhlman H. // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1980. Vol. 24, N 5. P. 379.
13. Химия и мировоззрение / Под ред. Ю. А. Овчинникова. М., 1986. С. 3.24.
14. Чудинов В. А. Атомистические концепции в современном естествознании. М., 1986. 175 с.
15. На перекрестках химии. Л., 1980. С. П.
16. Бабаев Е. В. // Принципы симметрии и системности в химии. М., 1987. С. 30.
17. Langmuir I. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. Vol. 41, N 10. P. 1543.
18. Erlenmeyer H. // Helv. Chim. Acta. 1932. N 15. P. 1180.
19. Goubeau J. // Naturwiss. 1948. B. 35. S. 246.
20. Schmidbaug H. // Fortchr. Chem. Forsh. 1969. B. 13, N 1. S. 167.
21. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л., 1974. 496 с.
22. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л., 1977. 360 с.
23. Жданов Ю. А. Гомология в органической химии. М., 1950. 95 с.
24. Зефилов Н. С., Трач С. С., Чижов О. С. Каркасные и полициклические соединения. Молекулярный дизайн на основе принципа изоморфного замещения. М., 1979. 97 с.
25. Харари Ф. Теория графов. М., 1973. 300 с.
26. Дяткина М. Е. Основы теории молекулярных орбиталей. М., 1975. 191 с.
27. Александров П. С. Введение в теорию множеств и общую топологию. М., 1977. 368 с.
28. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М., 1975. 278 с.
29. Walsh A. D. // J. Chem. Soc. 1953. P. 2260.
30. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М., 1979. 592 с.
31. Визинг В. Г. // Успехи мат. наук. 1968. Т. 23, вып. 6 (144). С. 117.
32. Chemical Applications of Graph Theory/Ed. A. T. Balaban. London, 1976. 389 p.
33. Редфилд Д. Г. // Перечислительные задачи комбинаторного анализа. М., 1979. С. 20.
34. Урманцев Ю. А. Симметрия природы и природа симметрии. М., 1974. 229 с.
35. Маликов А. В. // Система. Симметрия. Гармония. М., 1967.
36. Бабаев Е. В. // Материалы 7-й Всесоюз. конф. по использованию вычислительных машин в химических исследованиях и спектроскопии молекул. Рига, 1986. С. 210.