

Бейшекеев Ж.Ж.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЫ В ГРАФАХ

УДК 513.83 +547.

В этой работе рассматриваются структурообразования молекул в графах.

В начале рассмотрено теория молекулярной структуры, показывающая, что понятия атомов и связей могут быть строго определены исходя из топологических свойств распределения заряда в молекулярной системе, которое можно определить на основании экспериментальных данных. Определение структуры связывает данную структуру с открытой окрестностью наиболее вероятной ядерной геометрии, молекулярной структура, конформация, конфигурация, углубляя их содержание и систематизируя на основе топологии и теории графов, основанная на топологических свойствах распределения заряда в молекулярных системах, топологический анализ поверхности потенциальной энергии, кластерных образования.

Введение.

Теория графов возникла довольно давно. Первая работа о графах появилась в публикациях Санкт-Петербурге в 1736 г. Эта статья принадлежала известному математика Леонарда Эйлера (1707-1783). В ней рассматривалась головоломка: можно ли пройти по семи Кенигсбергским мостам так, чтобы по каждому из них проходить только один раз. Таким образом, теория графов долго рассматривалась применительно только к решениям различных головоломок, и к математическим играм. Схема, состоящая из нескольких точек вершин, а соединяющих их между собой отрезков ребер, называется графом. В качестве вершин могут быть выбраны электрические контакты, соединенные проводниками, городские площади, соединенные улицами, промежуточные продукты химических реакций с указанием соответствующих маршрутов, ряда элементарных стадий, приводящих к образованию данных химических продуктов и их дальнейшим превращениям. В последнее время метод графов получает все более широкое распространение связи с решением таких практических задач, как составление электрических цепей» организация уличного движения, строительство дорожной сети, автоматическое управление» Наконец в последние годы этим методом решаются многие задачи химической кинетики, и даже химической термодинамики, химические приложения графов на структурообразовании молекул. Химические приложения теории графов отражает новейшие результаты в этой быстро развивающейся области, вводит в круг проблем и методов химической графов. Химики-органики с

удовлетворением могут отметить, что именно теория химического строения молекул в значительной мере способствовала развитию теории графов. Так, класс нециклических графов- так называемых деревьев — впервые был установлен еще в середине прошлого века в работах Кэли на основании молекулярной структуры разветвленных предельных углеводородов. Химическое строение молекул обладает основным свойством топологических структур: сохранением целостности и непрерывности взаимодействия атомов в молекуле при всех изменениях геометрии, межатомных расстояний, валентных углов. Изменение структуры должно быть резким и скачкообразным процессом, который можно описать в рамках математической теории динамических систем и их устойчивостей.

Основные понятие граф молекулы.

Применение представления о структурной устойчивости в топологическом исследовании молекулярного зарядового распределения приводит к разбиению ядерного конфигурационного пространства на конечное число неперекрывающихся областей - структурных областей F_i ($i = 1, \dots$), каждой из которых соответствует единственная молекулярная структура. Эти структурные области образуют компактное открытое подмножество пространства ядерных конфигураций. Точка, принадлежащая объединению F_b , принадлежит некоторой структурной области и называется регулярной точкой. Положения ядер с топологической точки зрения представляют собой критические точки в зарядовом распределении $p(r, X)$. Координата положения электрона обозначена вектором r , а точка ядерным конфигурационным пространств через X . Рассмотрим конкретный пример: На рис.1А ,1Б представлен вид поля $\nabla p(r, X)$ для B_2H_6 в плоскости мостиковых водородных атомов. Связи цикла изогнуты вовнутрь и имеют эллиптичность 0,561 с главными осями, направленными к критической точке цикла. Величины $p(r)$ в критической точке связи и в критической точке цикла соответственно равны 0,119 и 0,106 а. е. Таким образом, в трех- и четырехчленных циклах электронно-дефицитных соединений заряд преимущественно делокализован и сконцентрирован на поверхности цикла, где он связывает все ядра циклической структуры.

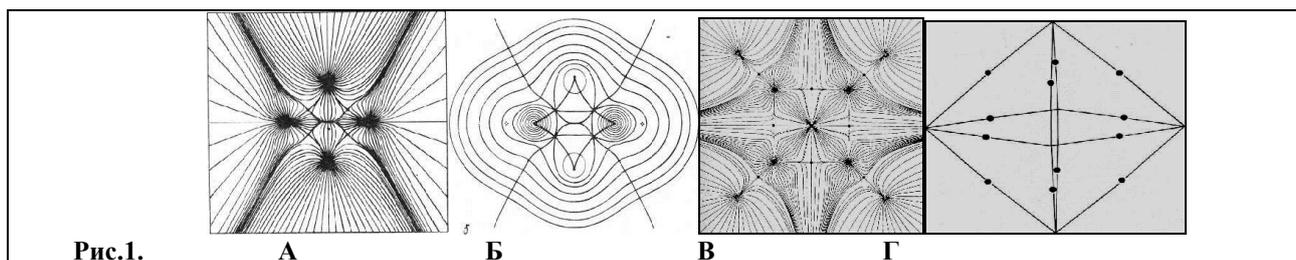


Рис.1.

А

Б

В

Г

А - вид векторного поля градиента $\nabla p(r, X)$ для B_2H_6 в плоскости, содержащей два атома бора и два мостиковых атома водорода. Связевые пути и пересечения межатомных поверхностей с этой плоскостью показаны жирными линиями. Центральная критическая точка является критической точкой цикла; Б-связевые пути и атомные границы, определенные как описано выше, нанесены на контурную карту плотности заряда. Рис.1В, вид векторного поля градиента $\nabla p(r, X)$ в плоскости, содержащей четыре ядра атома бора и четыре ядра атома водорода в октаэдрической молекуле B_6H_6 . Каждая линия представляет собой траекторию, образуемую вектором $p(r, X)$, начинающимся из некоторой исходной точки. Критические точки связей бор-бор и бор-водород отмечены темными кружками. Пары траекторий, начинающихся у каждой критической точки и заканчивающихся у соседнего ядра, определяют линию атомного взаимодействия или, что в этой ограниченной системе эквивалентно, связевый путь. Вследствие симметрии этой молекулы вид $\nabla p(r, X)$ в этой единственной плоскости свидетельствует о том, что каждый атом бора связан с четырьмя другими атомами бора и с одним атомом водорода. Рис.1Г. Молекулярный граф системы связевых путей в B_6H_6 , который каждый атом бора связан также с атомом водорода, оно здесь не показан. Этот молекулярный граф определяется свойствами зарядового распределения для данной молекулы. В центре поверхности каждого трехчленного цикла расположена критическая точка цикла. Величины p в критических точках связи и цикла различаются лишь на 0,007 а. е., заряд делокализован по

поверхности цикла. Напротив, в тетраэдрани C_4H_4 разность величин p в критических точках цикла и связи С-С равна 0,062 а. е. и заряд связей С-С «клетки» менее делокализован, чем заряд связей В-В. Эти немногочисленные примеры служат иллюстрацией того, как топологическая теория молекулярной структуры может быть использована для получения химической информации из молекулярного зарядового распределения. Таким образом,

ядра ведут себя как точечные силы в соответствующем векторном поле градиента $\nabla p(r, X)$, а в поле $F(z, X)$. Атом определяется как объединение точечные силы и его бассейна. Это и последующие определения иллюстрировано на рис. 1В. Конкуренция двух соседних ядер за находящуюся между ними зарядовую плотность приводит к образованию критической точки, в результате чего бассейны соседних силовых точек разделяются межатомной поверхностью. Эта поверхность порождается множеством траекторий $\nabla p(r, X)$, оканчивающихся в критической точке, определяемым парой собственных векторов, соответствующих двум отрицательным собственным значениям для критической точки. Единственный собственный вектор, соответствующий положительному собственному значению для критической точки, определяет пару траекторий $\nabla p(r, X)$, каждая из которых начинается у критической точки и оканчивается у одного из соседних ядер. Эти две траектории определяют линию атомного взаимодействия, путь через пространство, который связывающий соседние ядра, вдоль которого зарядовая плотность максимальна по сравнению с любым другим соседним путем. Молекулярный граф определяется как объединение линий взаимодействия, и такой граф может быть отнесен к каждой точке X в пространстве ядерных конфигураций. Таким образом, молекулярный граф является однозначной характеристикой соответствующего векторного поля градиента $\nabla p(r, X)$. В рисунке 2 показано пространственный молекулярный граф C_6 . Критические точки связей обозначены белыми кружками, ядра углерода - большими темными кружками.

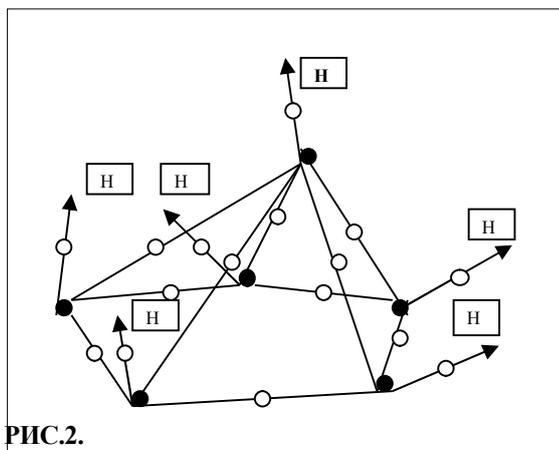


РИС.2.

Делокализация заряда в трехчленном цикле отличается по форме и свойствам от делокализации, соответствующей системе сопряженных связей. В последнем случае делокализации, определяемый эллиптичностью и ориентацией главных осей соседних связей, максимально на лентообразной поверхности, простирающейся вдоль системы сопряженных связей СС. Связи может быть скручена, так как главные оси соседних связей не являются точно параллельными, но угол скручивания должен быть меньше 90°. Такая π-система, однако, представляет собой одномерное взаимодействие связей, поскольку сопряжение определяется степенью ориентации главной оси одной связи относительно осей соседних связей — одномерное ограничение. В циклопропане делокализации заряда, как она определяется эллиптичностью и главными осями связей СС цикла, является двумерной, имея максимум на поверхности цикла, определяемый парой собственных векторов, соответствующих положительным собственным значениям критической точки цикла. В результате возникает поверхность делокализованного заряда, содержащая критические точки цикла и связей СС. В этом случае степень делокализации не определяется степенью ориентации главных осей связей цикла, так как все три главные оси лежат на поверхности цикла и все три связи СС дают вклад в поверхность делокализованного заряда. Для такой двумерной системы возможности сопряжения больше, поскольку, согласно требованию для сопряжения, главная ось связи, чтобы участвовать во взаимодействии, должна быть параллельна поверхности делокализации, а не одной главной оси. Полагают также, что так называемая «реберная делокализации» связей зарядовой плотности будет иметь значение в электроннодефицитных боронах. На рисунке 1Г. Показан молекулярный

граф системы связей бор-бор в $B_6H_6^{2-}$. Каждый атом бора связан с четырьмя другими атомами бора и с атомом водорода. Связи бор-бор имеют значительную эллиптичность ($\mathcal{E} = 3,58$), и зарядовая плотность сильно делокализована по поверхности каждого из трехчленных циклов, образованных атомами бора. Величина $\rho(r)$ в критической точке равна 0,120 а. е., что лишь незначительно меньше ее значения в критической точке связи бор-бор, равного 0,127. Известно, что вычисленная величина $\rho(r)$ в центральной критической точке «клетки» равна 0,062 а. е. Эти же выводы справедливы и для четырехчленных циклов, содержащих один или два мостиковых атома водорода в молекулах, таких, как B_2H_6 или B_5H_9 .

Граф молекул в кластерных образованиях.

Для построения иерархии и молекулярных графов использован квантово-топологический подход, основанный на топологических свойствах зарядовых плотностей в молекулах. Структуры большого числа кластерных соединений могут быть предсказаны путем отображения их молекулярных графов на один и тот же полиэдр; соответствующие молекулярные графы строятся с помощью простого метода электронного счета. Здесь проиллюстрирован примерами детальный анализ кластеров, содержащих от 5 до 8 атомов. Типичным примером является молекула циклооктасеры S_8 , имеющая 48 валентных электронов. После вычитания экзо-скелетной электронной пары, аналогичной парам экзо-скелетных связей В-Н в боронах, остается 16 скелетных электронных пар, совместно образующих кластер. Теперь требуется лишь определить полиэдр наивысшей симметрии, имеющий 8 вершин, 16 ребер и 10 граней. Это структура квадратной антипризмы, которая действительно позволяет получить полную геометрию молекулы S_8 . В свое время получил признание подход Уэйна – Уильямса-Рудольфа [1,2] к описанию структуры боранов, карборанов и других родственных кластеров. В настоящее время наиболее полезные принципы этих моделей включены в общую концепцию изолобальности; очень ясно она изложена в Нобелевской лекции Р. Хаффмана [3]. Правило Уэйна, для геометрических структур боронив в сжатой форме, может быть проиллюстрировано на примере «электронно-дефицитной»

молекулы $B_6H_6^{2-}$ рис.3. (1). Этот октаэдрический анион имеет 26 валентных электронов, из которых для образования экзо-скелетных борводородных связей необходимо 12 электронов. Оставшихся 14 электронов явно недостаточно для образования формально двухэлектронных связей, вдоль 12 ребер

полиэдра, и следовательно, вместо них нужно построить схему делокализованных молекулярных орбиталей из гибридных sp_z - p_x - и p_y -орбиталей бора. Для описания связывания в таких системах Р. Кинг предложил термин «полностью делокализо-

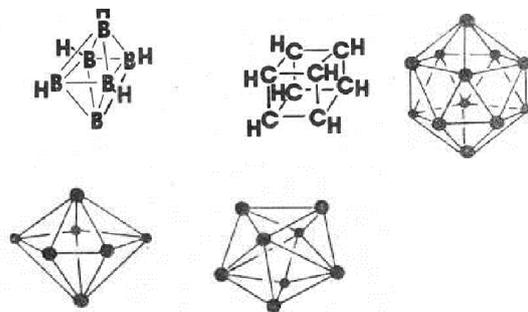


Рис.3. (1). (2). (3).

Итоги идеи Уэйна, нам дает эстетически довольно привлекательный общий результат, согласно которому молекула типа $B_n H_n^{2-}$ будет иметь структуру соответствующего полиэдра с n вершинами, и $2n + 2$ скелетных электронов будут занимать $n + 1$ связывающую орбиталь (например рис.3.(3)). Кроме того, если число валентных электронов увеличивается на два, то молекулярная геометрия теперь соответствует следующему высшему дельтаэдру ($B_7 H_7^{2-}$), в частности, который, конечно, имеет одну дополнительную связывающую орбиталь. На первый взгляд может возникнуть впечатление, что электронная плотность локализована в областях пространства, не примыкающих непосредственно к ядрам, однако открытые грани полиэдров в действительности соединении друг с другом мостиковыми протонами.

ванное связывание», тогда как молекулу кубами C_8H_8 рис.3 (2), можно было бы назвать «молекулой со связыванием, локализованным на ребрах».

Такая модель связывания в боронах легко распространяется постоянно возрастающее число многоатомных анионов и катионов элементов главных подгрупп [4]. В этих кластерах каждая атомная вершина не соединена с протоном, в результате каждому атому следует соответствующую несвязывающую электронную пару, соответствующую экзо-скелетным электронам связей В-Н в боронах. Как видно, данный подход легко позволяет правильно предсказывать полиэдрические структуры для кластеров S_6 , S_8 , S_{10} , S_{12} . Во всех этих случаях каждая вершина является j_4 , и при редукции их до j_2 получаем известную структуру. В рамках этих простых соображений можно провести распределение по категориям многих известных кластеров, образованных элементами главных подгрупп, предположить некоторые допустимые структуры для неизвестных в настоящее время молекулярные формы.

Для демонстрации рассмотрим восьмиатомные кластеры. Разнообразная химия 8-атомных кластеров, образованных атомами элементов главных подгрупп, превосходно иллюстрирует отсутствие скачкообразных изменений геометрии молекулы при изменении числа валентных электронов, учитываемых в правилах электронного счета. Возможный диапазон полиэдрических структур – от 8,18,12-тригонального додекаэдра и до кубических (и клиновидных) 8,12,6-структур. Он включает также разнообразные плоские системы хюккелевского типа.

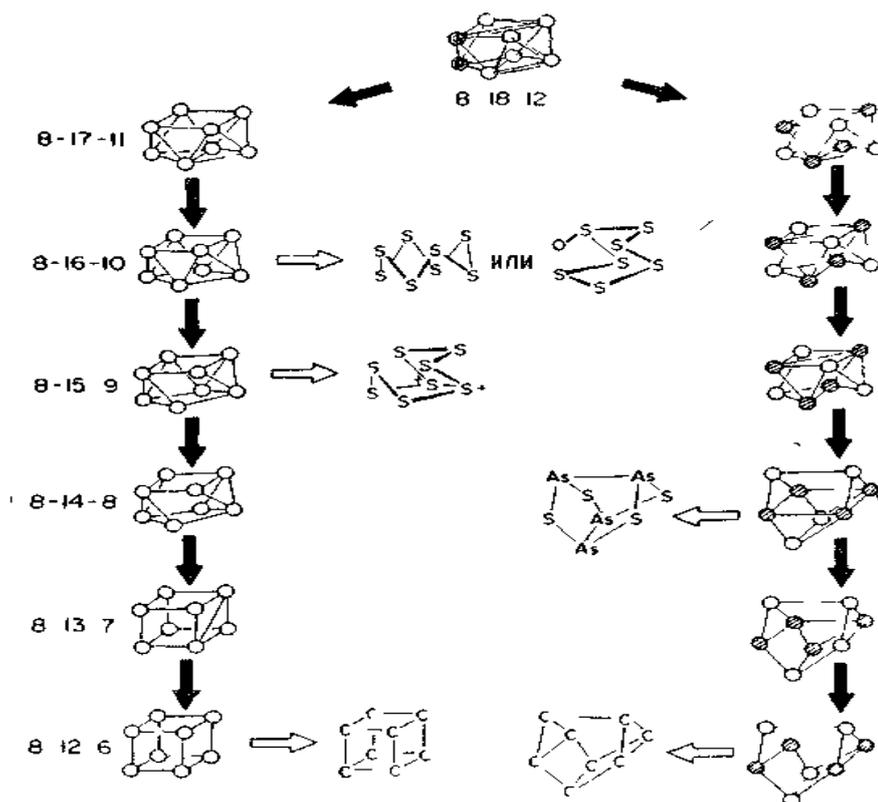


Рис.4.

На рис. 4 показаны некоторые возможные пути превращения 8,18,12-структуры симметрии D_{2d} в 8,12,6-системы. Видно, что системы 8,16,10, 8,15,9, 8,14,8 и 8,12,6 имеют молекулярные аналоги, тогда как система 8,13,7, по-видимому, невыгодна по сравнению с 10π -электронной хюккелевской системой. Примечательно, что наиболее симметричной 8,15,9-системой будет 3,3-двухшапочная тригональная призматическая структура; действительно, расчеты S_8^{2+} по методу молекулярных орбиталей показывают, что D_{3h} -структура обладает низкой энергией [5]. Однако при ее синтезе из S_8 могут просто образовываться соединения, предпочтительные при кинетическом контроле реакции. Кластеры с максимальным и минимальным числом электронов, учитываемых в правилах электронного счета, имеют одинаковые геометрические структуры. Так, структуры V_4Si_4 (8 кластерных электронов) и P_4 (12 кластерных электронов) являются тетраэдрическими, тогда как структуры $V_6H_6^{2-}$ (14 кластерных электронов) и S_6 (24 кластерных электрона) построены на основе октаэдра. Доказано, что в основном для кластеров с минимальным числом электронов основным фактором, определяющим молекулярную геометрию, является межъядерное отталкивание, тогда как в молекулах с максимальным числом учитываемых при подсчете электронов преобладает электрон-электронное отталкивание. Конечно, в промежуточных случаях должен достигаться компромисс, и, таким образом, будет наблюдаться постепенный переход между полиэдрическими структурами.

Литература.

1. Williams. R. E., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1976, v.18, p. 67.
2. Rudolph. R. W., Acc. Chem. Res., 1976, v. 12, p. 446.
3. Hoffman. R., Angew. Chem. Int. Ed. Enhl., 1982, 21, p. 711/
4. CollardK., Hall G.C., Int. J. Quant. Chem., 1977, v. 12, p. 623.
5. Schwinger J., Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 914.
6. Biegler-Konig F.W., Bader R.F.W., Tang T.H., J. Contr. Chem., 1982, v. 13, p. 317.
7. Bader R.F.W., Slee T.S., Cremer D., Kraka f., J. Am. Chem. Soc, 1983, v. 105, p. 5061;
8. Бейшекеев. Ж. Ж. Программирование фрактальных образов методом Монте-Карло.
9. ИЗДЕНИС, Научный журнал МО и Н РК, Алматы, №3/2008, С.255-260.
10. Бейшекеев. Ж. Ж. Теория графов в энергетических задачах. Труды ИВМ и МГ СОРАН, Новосибирск 2008 сер. Информатика, Выпуск 8, С.175-182.