

**Библиотека
«Математическое просвещение»
Выпуск 37**

В. В. Ерёмин

МАТЕМАТИКА В ХИМИИ

Издание второе, исправленное

**Издательство Московского центра
непрерывного математического образования
Москва • 2016**

УДК 542
ББК 74.200.58:24.1
Е70

Ерёмин В. В.

Е70 Математика в химии. — 2-е изд., испр. — М.:
МЦНМО, 2016. — 64 с.

ISBN 978-5-4439-0923-3

В научно-популярной брошюре о химии рассказывается о том, как математика используется для решения химических задач. Обсуждаются ограничения, накладываемые законами химии на математические уравнения. Рассмотрены химические приложения стереометрии, теории симметрии, дифференциальных уравнений и теории графов. Брошюра предназначена для старшеклассников, увлечённых математикой и естественными науками, учителей математики, физики и химии, а также для всех желающих познакомиться с математической химией.

Текст брошюры представляет собой переработанный вариант лекции, прочитанной автором для школьников 9–11 классов на Малом мехмате МГУ.

Первое издание книги вышло в 2011 году.

ББК 74.200.58:24.1

Научно-популярное издание

Серия «Библиотека „Математическое просвещение“»

Серия основана в 1999 году

Выпуск 37

Вадим Владимирович Ерёмин

МАТЕМАТИКА В ХИМИИ

2-е изд., исправленное

Редактор *Т. Л. Коробкова*

Тех. редактор *Д. Е. Щербаков*

Подписано к печати 1/II 2016 г. Формат 60 × 90 ¹/₁₆.

Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Объём 4,00 печ. л.

Тираж 2000 экз. Заказ .

Издательство Московского центра
непрерывного математического образования.
119002, Москва, Большой Власьевский пер., 11.
Тел. (499) 241-08-04.

Отпечатано в ООО «Принт Сервис Групп».
105187, Москва, Борисовская ул., 14.

ISBN 978-5-4439-0923-3

© В. В. Ерёмин, 2016.
© МЦНМО, 2016.

§ 1. ЧТО ТАКОЕ ХИМИЯ!

Никто не сделал так много для улучшения условий жизни людей, как химики.

*Г. Крото, Нобелевский лауреат
по химии 1996 года*

Химия — одна из наук, изучающих природу. Многие химики, проявляя свойственный профессионалам снобизм, считают её основой естествознания. Впрочем, точно так же думают физики и биологи. И каждый имеет на то свои основания. Физика рассматривает наиболее общие законы Вселенной, биология исследует самое интересное явление во Вселенной — жизнь, а химия изучает то, из чего построены объекты окружающего мира, — вещества.

Всё многообразие проблем, которые решает химия, можно свести к следующим основным вопросам:

- Какие бывают вещества?
- Как они устроены?
- Как связано строение веществ с их свойствами?
- Как из одних веществ получить другие, более полезные или интересные?

Химия как наука и как способ познания природы обладает очень необычными свойствами. У неё нет собственных законов. В самом деле, считается, что основные законы химии — закон сохранения массы и периодический закон. Первый из них говорит о том, что количество атомов каждого вида в химических реакциях не изменяется. Это лежит в основе составления всех уравнений химических реакций. Однако данное утверждение — всего лишь следствие общего закона сохранения энергии. Периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым (1834—1907) в 1869 г., объясняется тем, что строение внешнего слоя электронной оболочки атома периодически изменяется с увеличением порядкового номера химического элемента. А движение электронов в атомах подчиняется законам физики.

Строение и свойства веществ, а также их способность превращаться в другие вещества определяются всего тремя основными величинами: размером частиц, составляющих

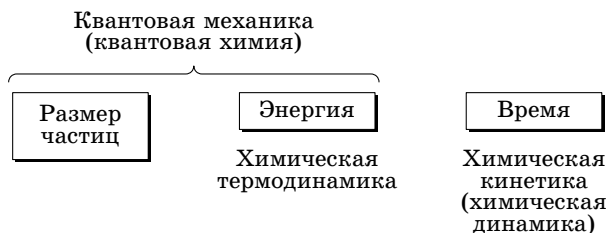


Рис. 1. Важнейшие величины и теории химии

вещество, энергией и временем (рис. 1). Каждой из этих величин соответствует своя химическая теория, причём все теории имеют физическую родословную.

Основная теория химии — квантовая механика. Она позволяет рассчитать энергию микроскопических частиц — электронов, атомов, молекул и ионов — и на основе этого определить геометрическое строение молекул и расположение атомов и ионов в кристаллах. Раздел квантовой механики, относящийся к химическим системам, называют квантовой химией.

Возможность превращения одних веществ в другие определяется в первую очередь их энергией. Вещества, обладающие большой энергией, легко трансформируются в другие; при низкой энергии им для этого требуется дополнительная активация — нагреванием, действием света или другими способами. Для расчёта и измерения энергии макроскопических систем используют другую физическую теорию — термодинамику. Она изучает равновесные системы и помогает понять, при каких условиях может пойти та или иная реакция и каков будет состав полученной смеси продуктов. Кроме того, она позволяет рассчитать тепловые эффекты любых химических реакций — даже тех, которые невозможно осуществить практически¹.

Химическая термодинамика говорит о том, возможна или нет данная реакция в принципе, но ничего не может сказать о том, пойдёт она на самом деле или нет. Например,

¹Всем известно, что азот и кислород при обычных условиях не реагируют друг с другом. Но тепловой эффект реакции сгорания азота $N_2 + O_2 = 2NO$ известен и составляет 182 кДж/моль N_2 .

согласно термодинамике, все органические вещества, включая и те, из которых состоит человек, могут при обычных условиях реагировать с кислородом воздуха и превращаться в углекислый газ и воду. Но мы знаем, что многие вещества вполне устойчивы на воздухе, а загораются только при сильном нагревании. Здесь всё дело во времени. Оценивая возможность той или иной реакции, термодинамика ничего не говорит о времени её протекания. Время в химию вводит другая теория — химическая кинетика, которая изучает скорости и механизмы химических реакций. Истоки этой теории также лежат в физике, точнее в молекулярно-кинетической теории.

Все три теории — квантовая химия, химическая термодинамика, химическая кинетика — образуют специальный раздел химии, который называют физической химией.

Таким образом, у химии нет своих собственных, присущих только ей, законов и теорий. Что же есть вместо них? В первую очередь, колоссальное многообразие изучаемых объектов. Одних только индивидуальных веществ в химии охарактеризовано около 100 миллионов¹, не считая многочисленных смесей. А ведь есть ещё и химические реакции между веществами. Из всех известных химии веществ лишь очень небольшая доля — всего несколько процентов — имеется в природе, остальные вещества — продукт деятельности человека. По мнению выдающегося американского химика Роальда Хоффмана (род. 1937), химики отличаются от других учёных тем, что собственноручно творят те объекты, которые потом воспринимают и изучают. В точности то же самое делают писатели, художники и композиторы. Это роднит химию с искусством. Другие естественные науки — физика и биология — изучают то, что создано природой, а химия — главным образом то, что сделала сама.

Химия сродни не только искусству, но и волшебству. Многие химические опыты, сопровождающиеся неожиданным изменением цвета, объёма или агрегатного состояния, производят на непосвящённых людей магическое впечат-

¹Самая большая из всех известных к концу прошлого века молекул — ДНК одного из бактериофагов — содержит 199013 атомов.

ление. Во все времена химики отличались большим искусством трансформации веществ. Именно поэтому специалистов по какому-нибудь делу, ловких людей и даже мошенников на Руси шутливо называли «химиками». Д. И. Менделеев вспоминал о таком случае: «Еду я в Москве как-то на извозчике, а навстречу нам полицейские ведут кучку каких-то жуликов. Извозчик мой поворачивается и говорит: „Ишь, химиков повели“» [1].

Химикам присущ уникальный, характерный только для них, взгляд на окружающий мир. Нобелевский лауреат, один из первооткрывателей фуллеренов Гарольд Крото (род. 1939) писал [2]:

Химики, по-моему, страдают особой формой «шизофрении». В самом деле, их мышление — это причудливая смесь самых абстрактных и совсем наглядных представлений. Они знают о тонких квантово-механических закономерностях, определяющих свойства молекул, которые, в свою очередь, ответственны за всё многообразие окружающего нас мира... Кроме того, никто не сделал так много для улучшения условий жизни людей, как химики, но их заслуги в должной мере не оценены.

Настоящий химик всегда «чувствует вещество». Это проявляется и в лаборатории, где создаются рецепты синтеза новых веществ, и в быту, где, например, бывает нужно подобрать подходящий клей или растворитель. Современные химики умеют работать не только с большими количествами веществ, но и с отдельными атомами и молекулами. Техника манипулирования атомами достигла такой высокой степени развития, что химики могут синтезировать любую наперёд заданную молекулу или надмолекулярную структуру со сложной архитектурой. Теперь главное — понять, что именно надо синтезировать. На первый план в химии выходит прикладной аспект: основная задача состоит в поиске новых веществ, обладающих полезными свойствами, — катализаторов, лекарственных средств, строительных материалов, аккумуляторов энергии.

§ 2. РОЛЬ МАТЕМАТИКИ В ХИМИИ

Кто не понимает ничего, кроме химии, тот и её понимает недостаточно.

*Г. К. Лихтенберг (1742–1799),
немецкий учёный и писатель*

В любой науке столько истины, сколько в ней математики.

Иммануил Кант (1724–1804)

Математика для химиков — это в первую очередь полезный инструмент решения многих химических задач. Очень трудно найти какой-либо раздел математики, который совсем не используется в химии. Функциональный анализ и теория групп широко применяются в квантовой химии, теория вероятностей составляет основу статистической термодинамики, теория графов используется в органической химии для предсказания свойств сложных органических молекул, дифференциальные уравнения — основной инструмент химической кинетики, методы топологии и дифференциальной геометрии применяются в химической термодинамике. Выражение «математическая химия» прочно вошло в лексикон химиков. Многие статьи в серьёзных химических журналах не содержат ни одной химической

Letting $\beta \rightarrow 0$, we derive from Eq. (4) the formula relating the number of states to the information entropy of the packet

$$n_{\text{eff}}(0) = \exp \left(- \sum_n f_n \log f_n \right). \quad (5)$$

From the whole class of functions $n_{\text{eff}}(\beta)$, we choose, as the main parameter, the function with $\beta=1$,

$$n_{\text{eff}}(1) = \left(\sum_n f_n^2 \right)^{-1} \quad (6)$$

Рис. 2. Фрагмент статьи автора в химическом журнале «Chemical Physics Letters»

формулы, зато изобилуют математическими уравнениями (рис. 2).

Приложения математики в химии обширны и разнообразны. Ниже мы постараемся вам это показать.

§ 3. КАКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НАКЛАДЫВАЕТ ХИМИЯ НА РЕШЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ!

Как-то раз Гаусс спорил с Авогадро (1776—1856) о сущности научных законов. Гаусс утверждал, что законы существуют только в математике, а потому химия почитаться за науку не может. В ответ Авогадро сжёг 2 л водорода в литре кислорода и, получив два литра водяного пара, торжествуя воскликнул: «Вот видите! Если химия захочет, то два плюс один окажутся равны двум. А что скажет на это ваша математика?» ([1, с. 95]).

Математические уравнения и методы, используемые в химии, имеют дело не с абстрактными величинами, а с конкретными свойствами атомов и молекул, которые подчиняются естественным природным ограничениям. Иногда эти ограничения бывают довольно жёсткими и приводят к резкому сужению числа возможных решений математических уравнений. Говоря другим языком, математические уравнения, применяемые в химии, а также их решения должны иметь химический смысл. Рассмотрим конкретные примеры.

1) *Число атомов в молекулах должно быть положительным целым числом.* Рассмотрим уравнение $12x + y = 16$. Для математика это уравнение описывает прямую линию на плоскости. Оно имеет бесконечно много решений, в том числе и целочисленных. А для химика выражение $12x + y$ описывает молекулярную массу углеводорода C_xH_y (12 — атомная масса углерода, 1 — водорода). Молекулярную массу 16 имеет единственный углеводород — метан, CH_4 , поэтому только одно решение данного уравнения обладает химическим смыслом: $x = 1$, $y = 4$.

2) Одно из ключевых понятий химии — валентность, то есть число химических связей, которыми данный атом соединён с другими. *Валентность почти всегда является*

положительным целым числом¹. Например, углерод в органических соединениях всегда четырёхвалентен. Это накладывает некоторые ограничения на химические формулы. Например, число атомов водорода во всех углеводородах чётно. Кроме того, оно всегда имеет верхнюю границу.

Найдём максимально возможное число атомов водорода в углеводороде, содержащем n атомов углерода. Любой химик, будь то школьник, студент или научный сотрудник, сразу скажет, что это число равно $2n + 2$. Оно соответствует предельным углеводородам — алканам. Решим эту задачу с помощью математических рассуждений.

Первый способ. Используем метод математической индукции. При $n = 1$ существует только один углеводород — CH_4 . Число атомов водорода равно $2 \cdot 1 + 2 = 4$. Формула верна. Далее, пусть углеводород с n атомами углерода содержит максимально $2n + 2$ атомов водорода. Увеличим число атомов углерода на 1. Новый атом углерода можно добавить к молекуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ только вместо атома водорода, при этом из четырёх валентностей нового атома одна будет занята связью $\text{C}-\text{C}$, а три другие — связями $\text{C}-\text{H}$. Таким образом, число атомов водорода в новом углеводороде равно: $2n + 2 - 1 + 3 = 2(n + 1) + 2$. Доказательство закончено.

Второй способ. Общее число валентностей углерода в молекуле C_nH_x равно $4n$, так как каждый атом углерода четырёхвалентен. Что входит это число? Атомы углерода связаны друг с другом и с атомами водорода. Минимально возможное число связей $\text{C}-\text{C}$ равно $(n - 1)$ — оно необходимо, чтобы углеродный скелет не имел разрывов. В каждой такой связи участвует два атома углерода, поэтому число валентностей, расходуемых на связи $\text{C}-\text{C}$, равно $2(n - 1)$. Остальные $4n - 2(n - 1) = 2n + 2$ валентностей расходуются на связи $\text{C}-\text{H}$. Водород одновалентен, поэтому число его атомов равно числу связей $\text{C}-\text{H}$: $x = 2n + 2$.

Благодаря ограничениям, накладываемым валентностями атомов, часто по молекулярной массе можно однозначно установить формулу вещества. Например, молекуляр-

¹В некоторых приложениях квантовой химии фигурируют дробные значения валентности.

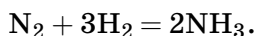
ной массе 78 формально соответствуют 6 формул углеводородов: C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_3H_4 . Из них только последняя имеет химический смысл, так как во всех остальных число атомов водорода заведомо превышает то, которое возможно при четырёхвалентном углеводе.

3) *Многие физические величины, используемые для описания химических веществ и реакций, могут принимать только неотрицательные значения:* масса, объём, концентрация, скорость реакции и др.

Химикам часто приходится решать задачи на расчёт состава равновесной смеси. В них возникают полиномиальные уравнения относительно доли превращения исходных веществ в продукты. Согласно основной теореме алгебры полином n -й степени имеет ровно n корней, среди которых могут быть и комплексные. Однако во всех уравнениях, возникающих в химии, всегда только один корень имеет химический смысл.

Рассмотрим такой пример. Смесь азота и водорода в соотношении 1 : 3 нагрели до установления равновесия. Рассчитаем, какая доля исходных веществ превратилась в аммиак, если константа равновесия при конечной температуре смеси и давлении 100 атм равна $5 \cdot 10^{-6}$.

Запишем уравнение реакции:



Составим таблицу, в которой указаны количества веществ до реакции, вступивших в реакцию и после реакции. Долю прореагировавшего азота обозначим x .

Количества веществ (моль)	N_2	H_2	NH_3	Всего
Исходный состав	1	3	0	
Вступило в реакцию	x	$3x$	$2x$	
Конечный (равновесный) состав	$1 - x$	$3 - 3x$	$2x$	$4 - 2x$

Неизвестное x можно определить из уравнения, выражающего константу равновесия через давления находящихся-

ся в смеси газов:

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{\left(\frac{2x}{4-2x}P\right)^2}{\frac{1-x}{4-2x}P \cdot \left(\frac{3-3x}{4-2x}P\right)^3} = 5,0 \cdot 10^{-6}.$$

При $P = 100$ атм данное уравнение четвёртой степени относительно x имеет 4 действительных корня:

$$x_1 = -0,187, \quad x_2 = 0,120, \quad x_3 = 1,880, \quad x_4 = 2,187,$$

из которых только один (x_2) удовлетворяет условию положительности концентраций. Такой результат совершенно типичен для расчётов химических равновесий: каким бы сложным ни было уравнение относительно степени превращения реагентов в продукты и сколько бы корней (в том числе и положительных) оно ни имело, всегда только один корень будет обладать химическим смыслом, то есть приводить к положительным равновесным концентрациям всех веществ.

В данном примере выход реакции, то есть доля прореагировавших веществ, составил 12 %.

4) *В химии нет иррациональных чисел.* Иррациональное число содержит бесконечное число знаков в десятичной записи. Химия — наука экспериментальная, она оперирует с результатами измерений, которые выражаются или целыми числами, или дробными, но полученными с конечной точностью, как правило, не более 4 значащих цифр. Например, показатель преломления вещества может быть равен 1,414, но не бывает равным $2^{1/2}$. Поэтому числа π и e , часто возникающие в химических расчётах, обычно округляют до 3,14 и 2,72 соответственно.

5) В химии нет понятия «бесконечность». Число атомов в наблюдаемой части Вселенной очень велико, но конечно, поэтому в природе нет бесконечно больших величин. Каковы же самые большие числа, используемые химиками? Число атомов во Вселенной оценивается как 10^{80} , на Земле — 10^{50} атомов, в человеческом организме их примерно 10^{27} . В статистической термодинамике возникает число способов перестановки одинаковых молекул в порции жидкого вещества, которое равно $N!$, где $N \sim 10^{23}$. Для оценки

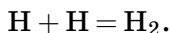
этого числа используем формулу Стирлинга:

$$\ln(10^{23}!) \approx 10^{23} \ln(10^{23}) \approx 5 \cdot 10^{24},$$
$$10^{23}! \approx \exp(5 \cdot 10^{24}) \approx 10^{2 \cdot 10^{24}}.$$

Для сравнения, математик Харди утверждал [3], что самое большое число, которое когда-либо служило какой-либо цели в математике, равно

$$10^{10^{10^{34}}}.$$

Аналогично, в химии нет и бесконечно малых величин. Каждая физическая величина — время, энергия, масса, расстояние — имеет конечное наименьшее значение, которому присущ химический смысл. Например, время в химии ограничено снизу значением 10^{-14} с, которое характеризует самую быструю реакцию среди всех возможных:



Нижняя граница для расстояний — это 10^{-10} м, то есть характерный размер атомов. Меньшие значения с точки зрения химии уже не имеют смысла.

Раз нет бесконечно малых величин, то, строго говоря, теряет смысл понятие «производной в точке», которое равно отношению бесконечно малых приращений функции и аргумента. Тем не менее, в химии производная играет очень большую роль: производные по температуре, давлению и объёму¹ составляют основу математического аппарата химической термодинамики, а производные по времени — химической кинетики. Это связано с тем, что при той точности измерений, которая принята в химии, отличие производной от отношения конечных приращений экспериментально ненаблюдаемо, то есть равно нулю практически:

$$f'(t) - \frac{\Delta f}{\Delta t} \approx 0.$$

¹Примером функции от температуры и объёма может служить давление идеального газа: $p(V, T) = RT/V$, где R — газовая постоянная. А раз есть функция, то у неё может быть и производная: $p'(V) = -RT/V^2$. Это отрицательная величина, ведь давление газа уменьшается с ростом объёма.

§ 4. ГЕОМЕТРИЯ В ХИМИИ: СИНТЕЗ И УПАКОВКИ

Геометрические идеи в химии возникают в синтетических и расчётных задачах. В задачах первого типа ищут оптимальные пути синтеза молекул, имеющих заданную геометрическую форму. Это направление в химии именуют молекулярным дизайном. Искусство синтеза новых молекул достигло такого уровня, что позволяет создать любую, даже самую причудливую структуру при условии, что полученная молекула будет устойчива. Ниже мы приведём несколько характерных примеров. Однако прежде чем описывать красивые химические структуры, расскажем коротко о том, как экспериментально можно установить строение молекул [4].

В современной химии для определения структуры молекул используют разнообразные физические методы, наиболее распространённые из которых — инфракрасная (ИК) спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и масс-спектрометрия. Сочетание этих методов позволяет определить структуру даже очень сложных молекул со стопроцентной надёжностью.

Атомы в составе молекулы не фиксированы жёстко, а испытывают небольшие колебания относительно друг друга. Частоты этих колебаний можно измерить с помощью инфракрасной спектроскопии. Для каждой группы атомов, например O–H, C=O, CH₃ имеются свои, характерные только для них частоты. Измерив весь набор частот, можно установить, какие группы атомов входят в состав молекулы.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса основана на том, что уровни энергии некоторых магнитных ядер, например водорода ¹H или тяжёлого углерода ¹³C, изменяются в постоянном магнитном поле, причём это изменение зависит не только от самого ядра, но и от окружающих его соседей. Поместив образец вещества в магнитное поле и измерив сдвиг уровней энергии, можно точно определить окружение каждого магнитного ядра и тем самым установить строение молекулы. Каждому типу атомов соответствует свой сигнал (пик) в спектре ЯМР. Например,

в молекуле этилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ имеется три типа атомов водорода — в составе групп CH_3 , CH_2 и OH , поэтому в спектре ЯМР этого вещества наблюдается три сигнала. А изомер этилового спирта — диэтиловый эфир $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ — содержит только один тип атомов водорода, поэтому в его спектре ЯМР будет только один сигнал. В целом, чем более симметрична молекула вещества, тем меньше пиков содержит его спектр ЯМР.

Масс-спектрометрический метод определения строения основан на разложении молекулы на фрагменты под действием пучка электронов высокой энергии. При разложении в присутствии электронов фрагменты молекулы приобретают отрицательный заряд. В масс-спектрометрах измеряется отношение массы к заряду и находится молекулярная масса фрагментов. Зная состав фрагментов, можно восстановить структуру исходной молекулы.

Например, одно из веществ состава $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ ($M_r = 182$) характеризуется масс-спектром, в котором есть интенсивные пики, соответствующие молекулярным массам 51, 77, 105 и 182 (рис. 3, более мелкие пики появляются благодаря изотопам элементов).

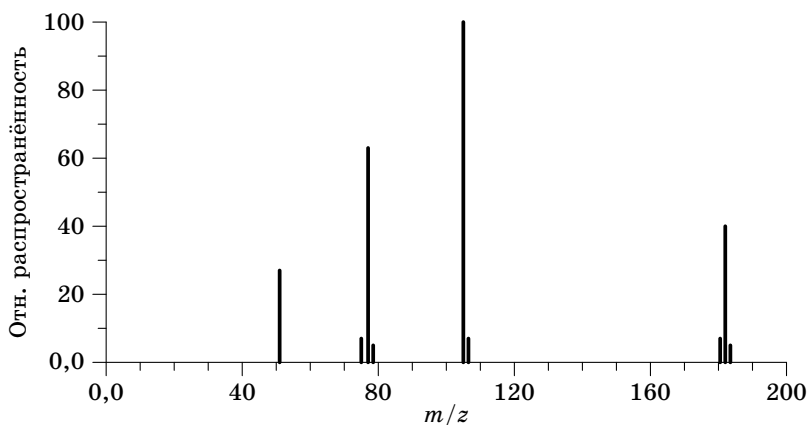
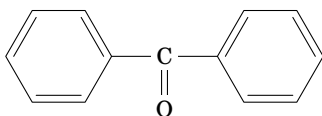


Рис. 3

Пики 51 и 77 характерны для ароматических соединений и соответствуют углеводородным фрагментам C_4H_3

и C_6H_5 . Пик 105 ($= 77 + 28$) — это фрагмент $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$. Других интенсивных пиков в спектре нет. Отсюда можно сделать вывод, что в молекуле есть только бензольные кольца и карбонильная группа CO . Структурная формула вещества:



Это — дифенилкетон, другое название — бензофенон.

Рассмотрим теперь геометрию химических структур. Известно, что существует всего 5 правильных многогранников — тетраэдр, куб, октаэдр, икосаэдр и додекаэдр. Все они многократно реализованы в химических структурах.

Самый простой правильный многогранник — тетраэдр. Молекула с такой геометрией существует в природе — это P_4 , молекула белого фосфора (рис. 4). Каждая вершина связана с тремя другими, атомы фосфора в P_4 трёхвалентны. Эта молекула обладает довольно высокой энергией и легко взаимодействует с другими молекулами — поэтому белый фосфор так активен. В начале прошлого века его использовали в спичечных головках, поскольку он легко воспламеняется от трения о любую поверхность.

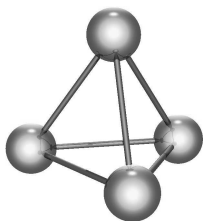


Рис. 4. Молекула белого фосфора P_4

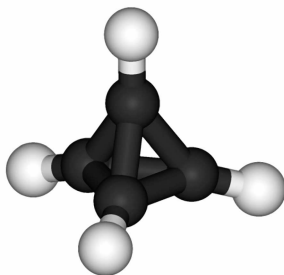


Рис. 5. Гипотетическая структура углеводорода тетраэдрана C_4H_4

Валентность III характерна и для группы CH , поэтому можно представить себе углеводород, углеродный скелет

которого имеет форму тетраэдра — его так и называли: тетраэдр (рис. 5).

Однако он оказался слишком неустойчив и в свободном виде не получен. Тем не менее, удалось синтезировать некоторые его производные, например тетра(триметилсилил)тетраэдр, в котором атомы водорода замещены на объёмные группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (рис. 6).

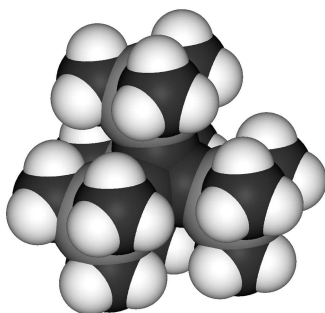


Рис. 6. Объёмная модель тетра(триметилсилил)тетраэдрана $\text{C}_4(\text{SiC}_3\text{H}_9)_4$

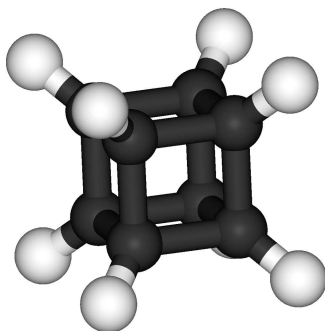


Рис. 7. Молекула кубана C_8H_8

Эти группы защищают углеродный скелет от самопроизвольного превращения в другие углеводороды, поэтому данное производное тетраэдрана вполне устойчиво.

Также устойчив и углеводород в форме куба. Он имеет формулу C_8H_8 и называется кубан (рис. 7). Кубан был получен в 1964 г. 13-стадийным синтезом.

Это вещество интересно тем, что имеет самую большую плотность среди всех углеводородов. Кроме того, благодаря тому, что угол 90° между связями $C-C$ значительно отличается от угла $109,5^\circ$, характерного для обычных предельных углеводородов, молекула кубана имеет довольно высокую энергию. Вкупе с высокой плотностью это делает кубан перспективным веществом для хранения и высвобождения энергии. Так, синтезированный в 1999 г. октанитрокубан $C_8(NO_2)_8$ — это потенциальное взрывчатое вещество. Оно способно очень быстро разлагаться с выделением большого количества газов — CO_2 и N_2 .

В октаэдре каждая вершина связана с четырьмя другими, поэтому можно было бы представить молекулу S_6 , в которой четырёхвалентные атомы углерода образуют октаэдр. Однако такая молекула очень неустойчива из-за углового напряжения, вызванного тем, что угол между связями $C-C$ — всего 60° — сильно отклоняется от нормального угла $109,5^\circ$.

В устойчивых молекулах, имеющих октаэдрическую форму, атомы в вершинах октаэдра не связаны друг с другом, но образуют химические связи с атомом, находящим-



Рис. 8. Шаростержневая модель молекулы гексафторида серы SF_6

ся в центре. Так устроен, например, гексафторид серы SF_6 (рис. 8). Благодаря высокой прочности связей $\text{S}-\text{F}$ фторид серы очень инертен: это — газообразное вещество, без цвета и запаха, с трудом вступающее в химические реакции. Его применяют для создания инертной атмосферы в электро-технике.

Органических молекул, имеющих форму икосаэдра, не существует, поскольку в этом многограннике у каждой вершины 5 соседей, а углерод пятивалентным не бывает. Однако, известен отрицательный ион такой формы — это додекаборан $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (рис. 9). В молекулах бороводородов реализуется очень необычный тип связи — трёхцентровый двухэлектронный. Это означает, что два электрона обеспечивают связь не между двумя, как обычно, а между тремя атомами, в частности $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ и $\text{B}-\text{B}-\text{B}$. Такие связи ещё называют «мостиковыми» или «банановыми». Последнее название обусловлено тем, что распределение электронной плотности между тремя связанными атомами по форме напоминает банан.

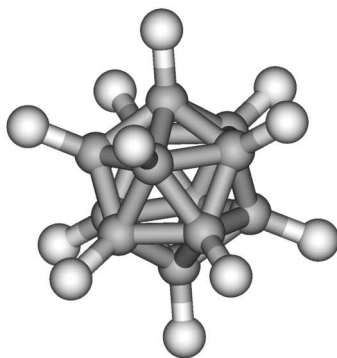


Рис. 9. Модель додекаборан-аниона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$

Наконец, самый сложный из правильных многогранников — додекаэдр — реализуется среди углеводородов. Соответствующее соединение — додекаэдриан $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ — было синтезировано в 1982 г. Маршрут синтеза включал ни много ни мало 29 стадий! В молекуле $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ два додекаэдра —

один образован связанными между собой атомами углерода, а другой, внешний — несвязанными друг с другом атомами водорода (рис. 10).

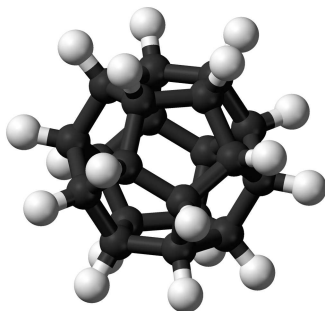


Рис. 10. Додекаэдран $C_{20}H_{20}$ (синтезирован в 29 стадий)

Почему симметричные структуры так распространены в химии? Один из возможных ответов состоит в том, что такие структуры бывают очень устойчивы, то есть обладают наименьшей энергией среди ряда похожих, но менее симметричных молекул. А стремление к уменьшению энергии — это одна из главных движущих сил химических реакций.

В последние годы химики интенсивно изучают явление самосборки — одно из проявлений самоорганизации в химии, которое заключается в том, что супермолекулы, имеющие сложную архитектуру, самопроизвольно образуются (собираются) в растворе из специально подготовленных «строительных блоков» — более простых молекул (рис. 11). Этот процесс моделирует, пока ещё в примитивной форме, эволюцию химических структур в природе — от простейших двухатомных молекул до сложнейших «молекул жизни» — белков и нуклеиновых кислот. В качестве строительных блоков для самосборки используют самые разнообразные органические молекулы, включая даже молекулы ДНК. В результате самосборки часто образуются структуры, имеющие высокосимметричную форму. Так, в 2008 г. удалось получить многогранники — тетраэдр, додекаэдр и

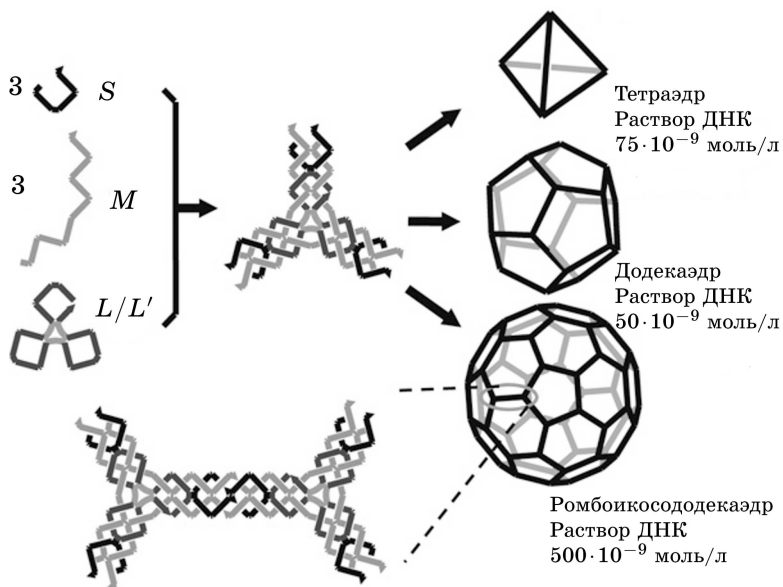


Рис. 11. Самосборка правильных многогранников из нитей ДНК. Сначала из отдельных нитей (S, M, L/L') синтезируют треугольные заготовки, из которых в водном растворе образуется одна из трёх симметричных структур (какая именно, зависит от концентрации раствора)

ромбоикосододекаэдр, состоящие из специально сконструированных односпиральных нитей ДНК [5].

Эти «супермолекулы» — довольно крупные, поэтому их удалось сфотографировать под электронным микроскопом (рис. 12).

Кроме правильных многогранников в химии получено огромное множество других геометрических структур, среди которых есть эстетически очень привлекательные.

Например, всем известно, что многие органические молекулы, такие как бензол или предельные углеводороды циклоалканы, имеют циклическую форму. Однако далеко не все знают, что химики научились синтезировать молекулы, состоящие из нескольких циклов, продетых друг в друга. Такие молекулы называли катенанами (от лат. «катена» — цепь, рис. 13) [6].

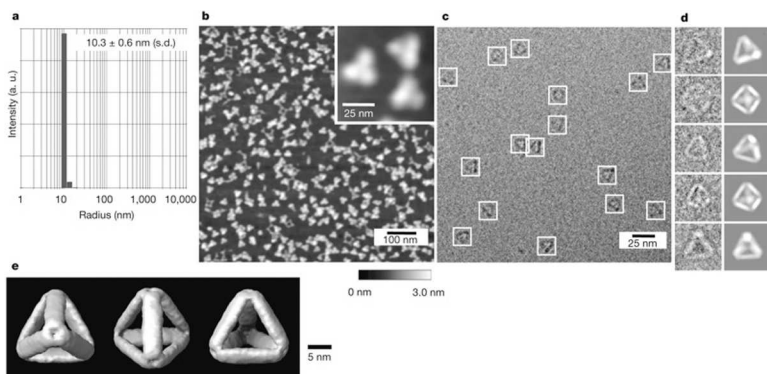


Рис. 12. Электронные микрофотографии тетраэдров ДНК, полученные и обработанные с помощью просвечивающего электронного микроскопа [5]

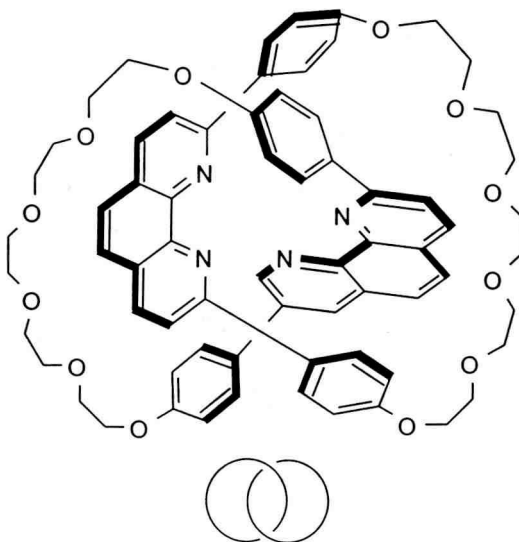


Рис. 13. Один из простейших катенанов

Разработан общий подход, позволяющий, в принципе, синтезировать катенаны с любым числом колец. Для этого кольца формируют на основе общего центра, а затем удаляют перемишки, связывающие их с центром. Используя эту идеологию, удаётся получать молекулы с интересной топологией, например узлы (рис. 14).

Интересно, что уже после того, как были синтезированы первые катенаны, обнаружилось, что они существуют в природе. Оказалось, что при некоторых заболеваниях крови в организме появляются катеновые нуклеиновые кислоты. Поэтому исследования катенов важны для диагностики таких заболеваний. Кроме того, интересно изучить механизмы появления катеновых нуклеиновых кислот с тем, чтобы сравнить подходы к синтезу, изобретённые природой и предложенные человеком.

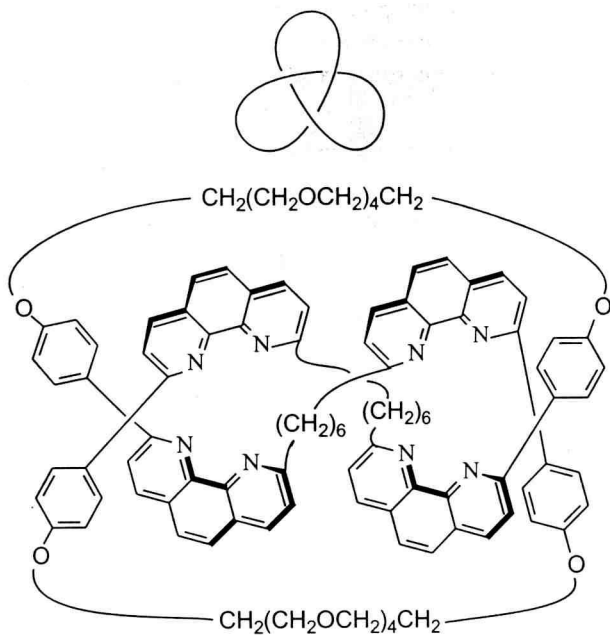


Рис. 14. Молекула, завязанная в узел

Один из самых интригующих объектов в математике — лист Мёбиуса — объект, который имеет только одностороннюю поверхность. В химии такие объекты появились только в XXI веке. В 2003 г. было объявлено о синтезе углеводорода, углеродная цепь которого топологически эквивалентна ленте Мёбиуса. Для синтеза использовали следующую стратегию [7] (рис. 15). С помощью реакции циклоприсоединения связали вместе плоскую ароматическую молекулу (трициклооктадиен), и молекулу, играющую роль каркаса (тетрадегидродиантрацен). При последующем облучении цикл, соединяющий две молекулы, раскрывался и получалась смесь изомеров, два из которых содержали полускрученный фрагмент (углеводороды Мёбиуса), а один имел нормальную ароматическую цепь (углеводород Хюккеля, рис. 16). Все они были выделены в виде кристаллов, и их геометрия определена методом рентгеноструктурного анализа.

Немного позднее, в 2007 г. была синтезирована молекула, которая может иметь как нормальную, так и мёбиусовскую топологии, в зависимости от полярности растворителя, в котором она находится [8]. Молекула получена путём встраивания двух бензольных колец в порфириновый цикл, состоящий из четырёх пятичленных колец с атомом азота. В неполярном растворителе бензольные кольца расположены параллельно друг другу и молекула имеет форму двухсторонней ленты. Однако в полярном растворителе более устойчивой оказывается конфигурация, в которой одно бензольное кольцо поворачивается на 90° и молекула тем самым приобретает форму односторонней ленты Мёбиуса (рис. 17).

Расчётные методы геометрии широко используются в химии при анализе расположения атомов в молекулах или упаковке отдельных частиц (молекул, атомов и ионов) в более крупных агрегатах — кристаллах, кластерах, мицеллах, наночастицах. Как правило, в подобных задачах требуется умение решать плоские фигуры — треугольники и многоугольники — и знание выражений для объёмов различных тел — шаров, кубов, цилиндров, представляющих модели химических частиц.

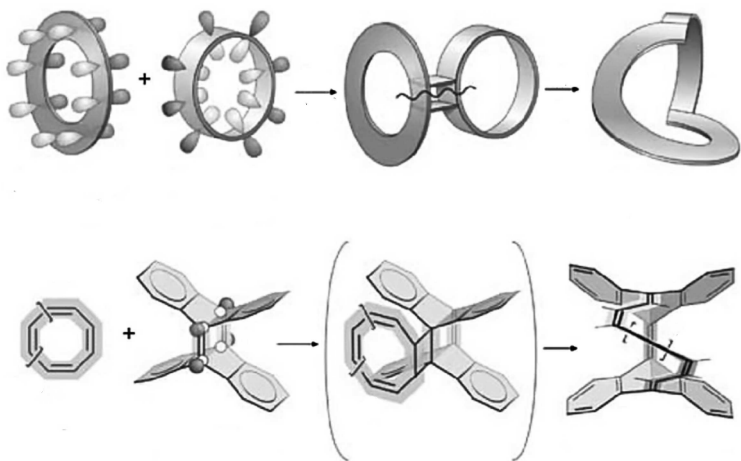


Рис. 15. Схема синтеза ароматического углеводорода Мёбиуса

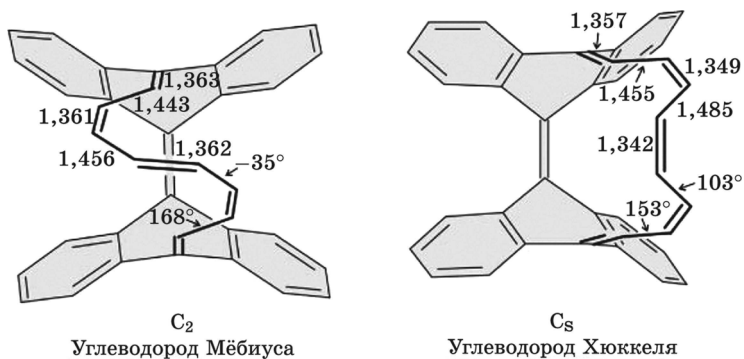


Рис. 16. Геометрическая структура углеводородов Мёбиуса (слева) и Хюккеля. Длины связей указаны в ангстремах

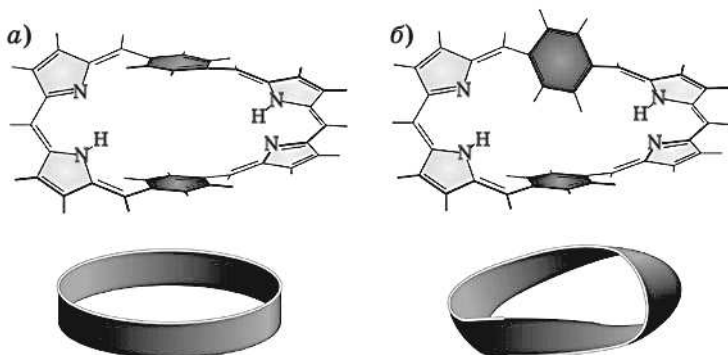


Рис. 17. Молекулярный топологический «переключатель»:
а) нормальная топология; б) мёбиусовская топология

В качестве примера рассмотрим задачу о выборе оптимальной формы частиц для проведения химической реакции. Многие реакции между газами ускоряются в присутствии твёрдых частиц. Это явление называют гетерогенным катализом¹. Некоторые стадии таких реакций происходят на поверхности катализатора. Чем больше доля атомов (или молекул) на поверхности, тем выше активность катализатора. Пусть частица катализатора состоит из большого числа атомов металла, имеющих форму шара радиусом r . Сравним частицы шарообразной и кубической

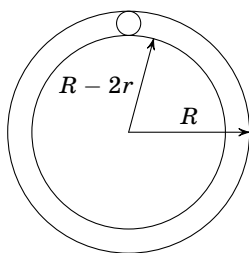


Рис. 18

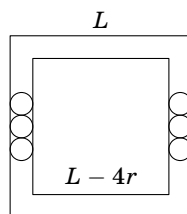


Рис. 19

¹ «Катализ» — ускорение реакции, «гетеро-» означает, что катализатор и реагирующие вещества имеют разные агрегатные состояния.

формы, имеющие одинаковый объём, и определим, в какой из них доля атомов на поверхности катализатора больше.

Пусть шар имеет радиус R , а куб — ребро L . Для оценки доли атомов в поверхностном слое найдём объём поверхностного слоя $V_{\text{пов}}$ и разделим его на объём всей частицы $V_{\text{кат}}$. Объём поверхностного слоя в сферической частице (рис. 18) равен разности объёмов внешнего шара и внутреннего шара радиуса $R - 2r$:

$$\chi = \frac{V_{\text{пов}}}{V_{\text{кат}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi (R - 2r)^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = 1 - \left(1 - \frac{2r}{R}\right)^3 \approx \frac{6r}{R}$$

при условии, что $r \ll R$.

Объём поверхностного слоя в кубической частице (рис. 19) равен разности объёмов внешнего куба и внутреннего куба со стороной $L - 4r$:

$$\chi = \frac{V_{\text{пов}}}{V_{\text{кат}}} = \frac{L^3 - (L - 4r)^3}{L^3} = 1 - \left(1 - \frac{4r}{L}\right)^3 \approx \frac{12r}{L}$$

при условии, что $r \ll L$.

Если шар и куб имеют одинаковый объём, то

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = L^3, \quad R\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3} = L.$$

Отношение долей атомов на поверхности для шара и куба составляет

$$\frac{\chi_{\text{шар}}}{\chi_{\text{куб}}} = \frac{6r/R}{12r/L} = \frac{L}{2R} = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3}}{2} = 0,81 < 1.$$

У куба при равном объёме с шаром доля атомов на поверхности больше. Разумеется, этот результат справедлив только в приближении, что свободным объёмом между атомами металла можно пренебречь.

В обоих случаях доля атомов на поверхности растёт с уменьшением размера частиц катализатора. Это показывает, что тонко измельчённые катализаторы более эффективны¹. Именно поэтому в современную науку прочно во-

¹Для измельчения частиц можно использовать ультразвуковое дробление, однако более эффективно получать мелкие твёрдые частички непосредственно в газовой фазе, впрыскивая туда раствор вещества и испаря растворитель.

шло понятие нанокатализа, то есть катализа сверхмалыми частицами размером несколько нанометров, содержащими всего несколько сотен или тысяч атомов металла¹. Нанокатализаторы позволяют проводить многие промышленно важные реакции при более низких температурах и с большей скоростью, чем обычные гетерогенные катализаторы.

§ 5. СИММЕТРИЯ В ХИМИИ: КАК ОНА ПОМОГАЕТ УСТАНОВЛИВАТЬ СТРУКТУРУ

Симметрия — одно из основных понятий в современной науке. Она лежит в основе фундаментальных законов природы, таких как закон сохранения энергии. Симметрия — очень распространённое явление в химии: практически все известные молекулы либо сами обладают симметрией какого-либо рода, либо содержат симметричные фрагменты [9]. Так что, пожалуй, в химии труднее обнаружить несимметричную молекулу, чем симметричную.

Из всех многочисленных применений теории симметрии в химии мы рассмотрим только одно — довольно красивое, хотя и несколько устаревшее: как с помощью симметрии определить структуру вещества, если известна его молекулярная формула?

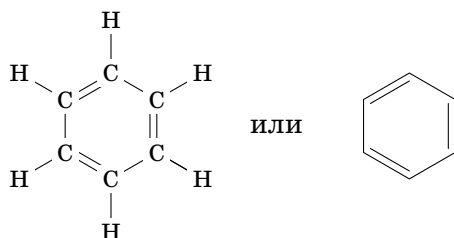
Одно из самых популярных в химии веществ — бензол. Он был выделен знаменитым учёным Майклом Фарадеем в 1825 г. из светильной жидкости, которая в то время применялась для освещения улиц. В те же годы была установлена молекулярная формула бензола C_6H_6 . Однако его строение долгое время оставалось загадкой: даже после того, как было установлено, что углерод имеет валентность IV и может образовывать двойные $C=C$ и тройные $C\equiv C$ связи, было непонятно, как и в какой последовательности соединены между собой атомы углерода.

Определить число возможных изомеров состава C_6H_6 , в которых углерод имеет валентность IV, а водород — I, —

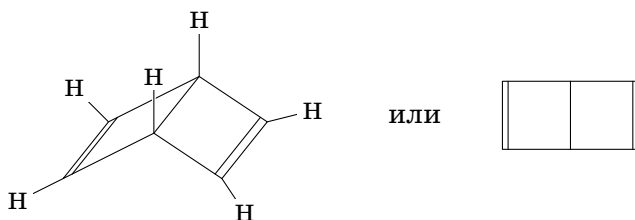
¹В научной литературе были сообщения о том, что даже один атом металла, нанесённый на подходящую поверхность, может обладать каталитическим действием и ускорять химическую реакцию превращения ацетилена в бензол: $3C_2H_2 = C_6H_6$.

это отдельная математическая задача. Её решение даёт число 217 — именно столько существует топологически различных структур, отвечающих формуле C_6H_6 . Большинство из них не представляет интереса для химии, так как из-за пространственных ограничений они могут существовать только на бумаге. Однако задачу о числе изомеров можно поставить более узко: сколько существует структур, составленных только из фрагментов CH ? Этот фрагмент имеет валентность III. Скомбинировать 6 таких фрагментов друг с другом можно всего 6 способами. Перечислим возможные структуры:

1) Основу кекулевского бензола составляет правильный шестиугольник из атомов углерода, связанных между собой чередующимися одинарными или двойными связями:

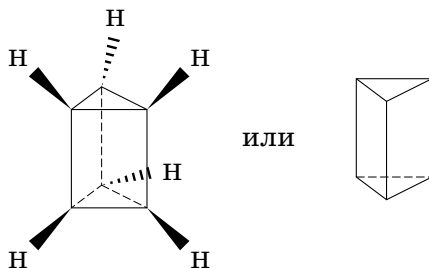


2) Дьюаровский бензол имеет бициклическую структуру и две двойные связи $C=C$:

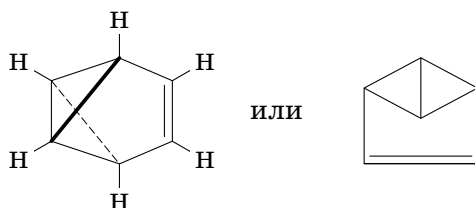


3) В призматане (бензоле Ладенбурга) углеродный каркас имеет форму треугольной призмы, а все связи в молекуле —

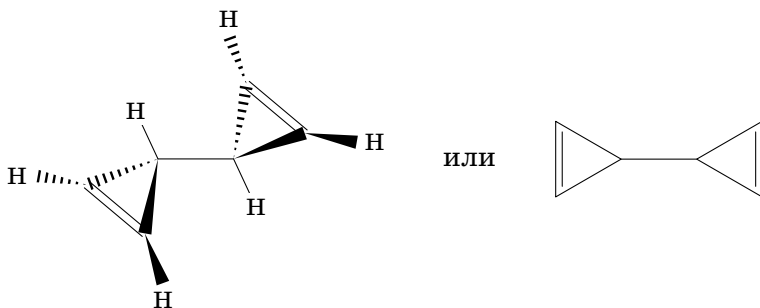
одинарные:



4) Бензвален содержит несколько углеродных циклов — один пятичленный и два трёхчленных:



5) Бициклопропенил составлен из двух связанных между собой циклических фрагментов:

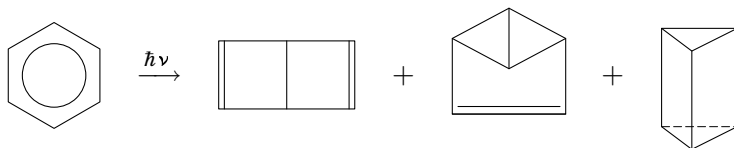


6) Гипотетический бензол Клауса имеет следующий вид:



В последней структуре связи между атомами не пересекаются в центре молекулы. Из этих 6 структур 5 были

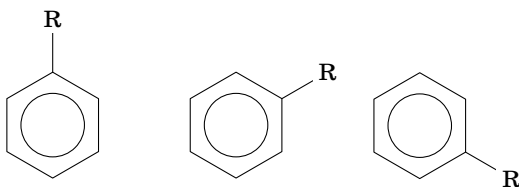
получены в индивидуальном виде. В частности, смесь дьюаровского бензола, бензвалена и призмана получается при ультрафиолетовом облучении обычного жидкого бензола:



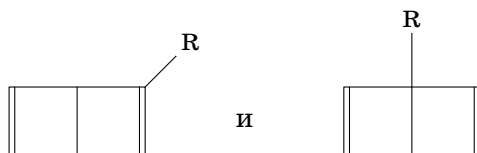
Бензол Клауса не существует из-за пространственных ограничений.

Теперь посмотрим, какие экспериментальные факты позволили приписать бензолу формулу Кекуле. Найдём число теоретически возможных производных бензола, в которых один или несколько атомов водорода замещены на другие атомы или группы атомов (обозначим заместитель буквой R). Экспериментально определено, что для каждого R существует только одно монозамещенное производное C_6H_5R и ровно три дизамещенных $C_6H_4R_2$.

Существование только одного монозамещенного говорит о том, что все атомы углерода в C_6H_6 структурно эквивалентны. Этому условию удовлетворяют только бензолы Кекуле и Ладенбурга. В самом деле, в силу симметрии бензола Кекуле замещённые структуры

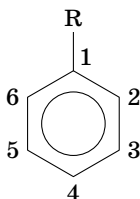


представляют одно и то же вещество. Аналогично — для бензола Ладенбурга. А вот в бензоле Дьюара атомы углерода бывают двух типов: при двойной связи и вне её, поэтому возможны два типа монозамещенных:

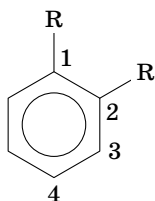


Попробуйте самостоятельно определить, сколько различных монозамещенных состава C_6H_5R существует у бензальена и бициклопропенила.

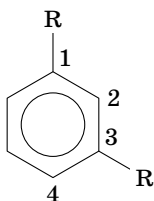
Определим теперь теоретическое число различных дизамещенных, $C_6H_4R_2$. После введения первого заместителя в молекулу кекулевского бензола симметрия молекулы уменьшается: если в молекуле C_6H_6 все атомы углерода в кольце были эквивалентны, то в C_6H_5R эквивалентность сохраняется только между атомами 2, 6 и 3, 5:



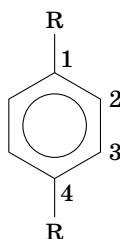
Поэтому добавление второго R в молекулу C_6H_5R приводит к трём дизамещенным — их называют *орто*-, *мета*- и *пара*-изомерами:



орто-изомер
(1,2-)

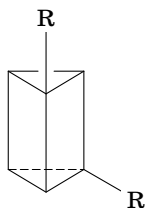
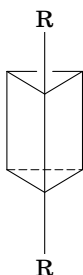
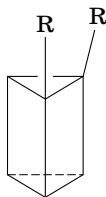


мета-изомер
(1,3-)



пара-изомер
(1,4-)

Для призмана, на первый взгляд, число дизамещенных точное такое же — три:



Именно так рассуждал Ладенбург, который считал, что благодаря этому факту его модель соответствует молекуле бензола. Однако Ладенбург был не совсем прав. На самом деле существует четвёртое дизамещенное производное. Дело в том, что одна из структур, а именно правая, не имеет ни осей, ни плоскостей симметрии. Такие молекулы не совпадают со своим зеркальным отражением. Их называют зеркально асимметричными или оптически активными, потому что они способны взаимодействовать с плоскополяризованным светом. Молекулы, имеющие плоскость симметрии, зеркально симметричны и на плоскополяризованный свет не влияют.

Зеркальная асимметрия — понятие не только химическое. Зеркально асимметричные объекты встречаются не только в химии, но и в окружающем нас мире. Например, левая и правая рука являются зеркальным отображением друг друга, но не совпадают между собой (рис. 20)¹.



Рис. 20. Рука — зеркально асимметричный объект

В качестве примера оптически активной молекулы рассмотрим аминокислоту аланин, $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$. Центральный атом углерода связан с четырьмя разными заместителями — атомом Н и группами атомов CH_3 , NH_3^+ и COO^- . Структурная формула представляет молекулу в

¹В химии зеркально асимметричные объекты часто называют *хиральными* (от греческого *cheir* — рука).

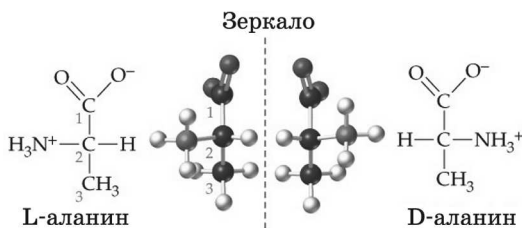
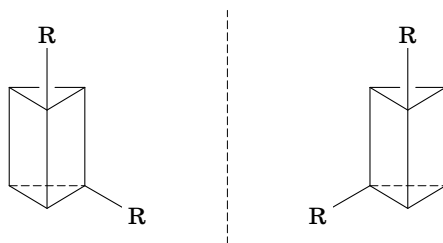


Рис. 21. Оптические изомеры аланина

плоском виде, но на самом деле молекула имеет объёмную форму — она представляет собой треугольную пирамиду с атомом углерода в центре. Четыре заместителя могут быть расположены вокруг этого атома двумя разными способами (рис. 21).

Никаким вращением или сдвигом в пространстве не удаётся совместить одну из этих структур с другой. Они представляют две разные молекулы, каждая из которых является зеркальным отражением другой. Такие молекулы называют оптическими антиподами, или оптическими изомерами.

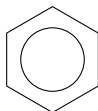
Одно из дизамещенных призмана также является зеркально асимметричным и может существовать в виде двух оптических изомеров:



А у кекулевского бензола и его моно- и дизамещенных не существует оптических изомеров, так как молекула бензола — плоская и его производные имеют плоскость симметрии, проходящую через атомы углерода.

Следовательно, единственной структурой, удовлетворяющей экспериментальным данным о числе моно- и дизамещенных производных, является кекулевский бензол.

Напомним, что формула Кекуле не совсем правильно описывает строение бензола. Она противоречит его химическим свойствам. Углеводороды с двойными связями могут присоединить молекулы Br_2 , находящиеся в водном или органическом растворе, а бензол не может, следовательно, в его молекуле нет обычных двойных связей. На самом деле, в бензоле реализуется особый тип связи между атомами углерода, который называют «ароматической связью» и изображают кружочком внутри шестичленного цикла¹:



Такая формула правильно отражает эквивалентность атома углерода в бензольном кольце и особый характер связей между атомами углерода. Тем не менее, в органической химии по традиции широко используют и структурную формулу Кекуле с двойными связями: это не считается ошибкой.

Вот так соображения симметрии позволяют установить структуру молекул, анализируя число их производных или количество продуктов реакций. Напомним, что современные физические методы установления геометрии молекул и строения твёрдых веществ описаны в § 4.

§ 6. КАКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ УРАВНЕНИЕМ $y' = y/x - 1$ И СЛОЖНЫМ ЭФИРОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ?

Поговорим о дифференциальных уравнениях в химии.

Химия изучает свойства веществ и их зависимость от условий — температуры, давления, концентрации. Поэтому химикам часто приходится исследовать функции одной или нескольких переменных. Как известно, основной способ исследования функции — анализ её производной. Некоторые законы химии имеют дело с производными и уста-

¹Ароматическая связь обладает промежуточными свойствами между одинарной и двойной, поэтому её кратность принимают равной $(1 + 2)/2 = 1,5$. Поэтому она и особая, из-за нецелого порядка.

навливают правила, по которым можно рассчитать производные и найти искомые функции.

В первую очередь это касается химической кинетики — науки о скоростях и механизмах химических реакций. Скорость химической реакции показывает, насколько быстро увеличивается количество продуктов реакции и уменьшается количество исходных веществ (реагентов). Она обычно определяется как производная от концентрации продуктов по времени. Например, для реакции изомеризации¹ вида



скорость реакции r по определению равна:

$$r(t) = c'_B(t),$$

где $c_B(t)$ — концентрация вещества В как функция времени.

Как и концентрации, скорость реакции зависит от времени. Согласно уравнению реакции, сколько молекул В образовалось, столько же молекул А израсходовано, поэтому общее количество молекул А и В в любой момент времени остаётся неизменным — оно равно исходной концентрации А:

$$c_A(t) + c_B(t) = c_A(0).$$

Продифференцировав это тождество по времени и учтя, что производная от постоянной равна 0, находим, что скорость реакции можно выразить и через производную от концентрации исходного вещества А:

$$c'_A(t) + c'_B(t) = 0, \quad r(t) = c'_B(t) = -c'_A(t).$$

Основной закон химической кинетики утверждает, что скорость элементарной реакции (то есть реакции, протекающей в одну стадию) пропорциональна произведению

¹Изомеризацией называется превращение вещества в его изомер, имеющий ту же формулу, но другое строение, например бутан \rightarrow \rightarrow изобутан (см. § 9). Реакции изомеризации играют важную роль в химической переработке нефти: при получении бензина высокого качества углеводороды неразветвлённого строения превращают в разветвлённые, которые лучше подходят для автомобильных двигателей.

концентраций всех реагирующих веществ. В реакции изомеризации участвует только одно вещество, поэтому её скорость прямо пропорциональна концентрации А:

$$r(t) = kc_A(t),$$

где k — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости. Он не зависит ни от времени, ни от концентраций, поэтому и называется константой¹.

Закон действующих масс в сочетании с определением скорости даёт дифференциальное уравнение, которому подчиняется концентрация исходного вещества А:

$$-c'_A(t) = kc_A(t).$$

Если задана начальная концентрация, то это уравнение имеет единственное решение. Оно выражается через экспоненциально убывающую функцию от времени:

$$c_A(t) = c_A(0)e^{-kt}.$$

Данное решение имеет ряд интересных свойств. Например, время, за которое происходит превращение половины вещества А, не зависит от его концентрации, а определяется только константой скорости:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Разные реакции первого порядка отличаются только начальными концентрациями $c(0)$ и константами скорости k (периодами полураспада). Так, период полураспада радиоактивного изотопа иода ^{131}I , который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, — 8 дней. Через месяц после аварии распалось 93% этого изотопа, а через два месяца — 99,5 %. Другой изотоп, который попадал в атмосферу в результате ядерных испытаний — ^{90}Sr — имеет период полураспада 28,1 лет. За два месяца распадается только 0,42 % этого изотопа.

В сложных химических реакциях, состоящих из нескольких стадий, закон действующих масс записывается неза-

¹Реакции, в которых скорость пропорциональна первой степени концентрации, называются в химии реакциями первого порядка.

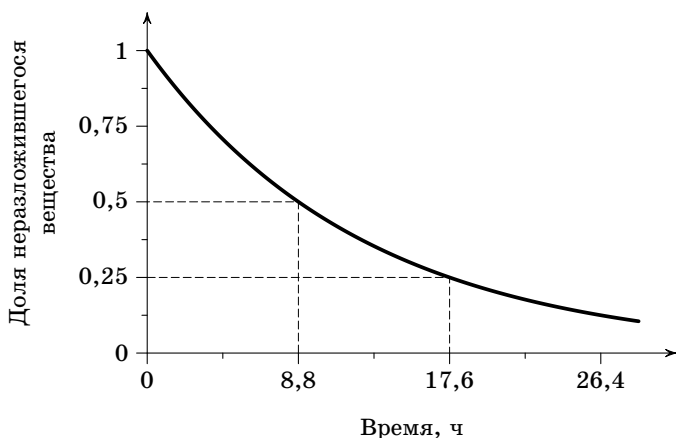
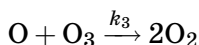
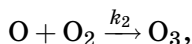
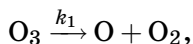


Рис. 22. Некоторое вещество разлагается по реакции 1-го порядка с периодом полураспада 8,8 ч. График показывает зависимость доли неразложившегося вещества от времени. За 8,8 ч распадается половина от исходного количества вещества, за 17,6 ч — три четверти (половина + половина от оставшейся половины) и т. д.

висимо для каждой стадии. Рассмотрим, например, реакцию разложения озона O_3 , которая состоит из трёх стадий:



(над стрелочками указаны константы скорости каждой стадии). Озон расходуется в первой и третьей реакциях и образуется во второй. Скорость изменения его концентрации выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} c'_{O_3}(t) &= -r_1 + r_2 - r_3 = \\ &= -k_1 c_{O_3}(t) + k_2 c_O(t) c_{O_2}(t) - k_3 c_O(t) c_{O_3}(t). \end{aligned}$$

Аналогичным образом находятся уравнения для двух других участников реакции — атомарного и молекулярного

кислорода:

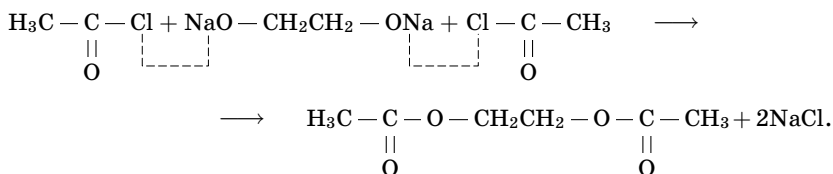
$$\begin{aligned}c'_O(t) &= r_1 - r_2 - r_3 = k_1 c_{O_3}(t) - k_2 c_O(t) c_{O_2}(t) - k_3 c_O(t) c_{O_3}(t), \\c'_{O_2}(t) &= r_1 - r_2 + 2r_3 = \\&= k_1 c_{O_3}(t) - k_2 c_O(t) c_{O_2}(t) + 2k_3 c_O(t) c_{O_3}(t).\end{aligned}$$

Данная система трёх дифференциальных уравнений первого порядка имеет однозначное решение при условии, что заданы начальные концентрации веществ, например:

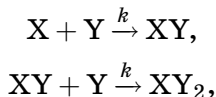
$$c_{O_3}(0) = 0,01 \text{ моль/л}, \quad c_O(0) = 0, \quad c_{O_2}(0) = 0.$$

Решение находят или численными методами, или аналитически, то есть выражают его через элементарные функции. Последнее достигается, как правило, с помощью приближённых методов.

Иногда, используя специальные приёмы, удаётся найти точное решение. Рассмотрим реакцию образования сложного эфира этиленгликоля и уксусной кислоты [6]. Для его получения берут динатриевую соль этиленгликоля $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$ и производное уксусной кислоты — так называемый хлорангидрид CH_3COCl :



Эта реакция протекает в две стадии: сначала с солью реагирует одна молекула хлорангидрида, затем — вторая. Обозначив исходные вещества через X и Y, механизм реакции можно записать в виде:



где XY_2 — продукт реакции, полный сложный эфир, а XY — промежуточное вещество, содержащее только одну сложноэфирную группу $-\text{O}-\text{CO}-$. Константы скорости k в обеих стадиях одинаковы, так как в каждом случае между собой реагируют одни и те же атомы.

Составим систему кинетических уравнений для этой реакции:

$$\begin{aligned} -c'_X(t) &= r_1 = kc_X(t)c_Y(t), \\ -c'_Y(t) &= r_1 + r_2 = kc_X(t)c_Y(t) + kc_{XY}(t)c_Y(t), \\ c'_{XY}(t) &= r_1 - r_2 = kc_X(t)c_Y(t) - kc_{XY}(t)c_Y(t), \\ c'_{XY_2}(t) &= r_2 = kc_{XY}(t)c_Y(t). \end{aligned}$$

Начальные условия выберем так, чтобы количества исходных веществ соответствовали уравнению реакции, а продукты в начальный момент времени отсутствовали:

$$c_X(0) = 1, \quad c_Y(0) = 2, \quad c_{XY}(0) = c_{XY_2}(0) = 0.$$

Я сильно сомневаюсь, что можно точно решить эту систему в явном виде и найти зависимость всех концентраций от времени. Существует, однако, любопытный приём, позволяющий упростить систему: вместо того чтобы рассматривать концентрации как функции времени, можно исключить время и найти зависимость одной концентрации от другой. В физической химии это называется «составить фазовый портрет». Для того чтобы исключить время, поделим третье уравнение на первое и найдём производную одной концентрации по другой:

$$c'_{XY}(c_X) = \frac{c_{XY}}{c_X} - 1.$$

Это — в точности то уравнение, которое приведено в заголовке параграфа (если принять $c_{XY} = y$, $c_X = x$). В качестве дополнительного условия выберем концентрации в конце реакции, когда не останется ни исходного вещества X, ни промежуточного XY:

$$c_X(\infty) = c_{XY}(\infty) = 0.$$

С этим условием дифференциальное уравнение имеет точное решение:

$$c_{XY} = -c_X \ln c_X.$$

Концентрации остальных веществ можно найти, используя закон сохранения массы: в любой момент времени сумма концентраций веществ, содержащих фрагменты X, равна исходной концентрации X, то есть 1:

$$c_X(t) + c_{XY}(t) + c_{XY_2}(t) = c_X(0) = 1,$$

откуда

$$c_{XY_2} = c_X \ln c_X - c_X + 1.$$

Аналогично записывается закон сохранения фрагментов вещества Y:

$$c_Y(t) + c_{XY}(t) + 2c_{XY_2}(t) = c_Y(0) = 2,$$

откуда

$$c_Y = 2c_X - c_X \ln c_X.$$

Таким образом, мы получили полное кинетическое описание этой двухстадийной реакции. Представим его в виде графика зависимости концентраций всех веществ от c_X (рис. 23).

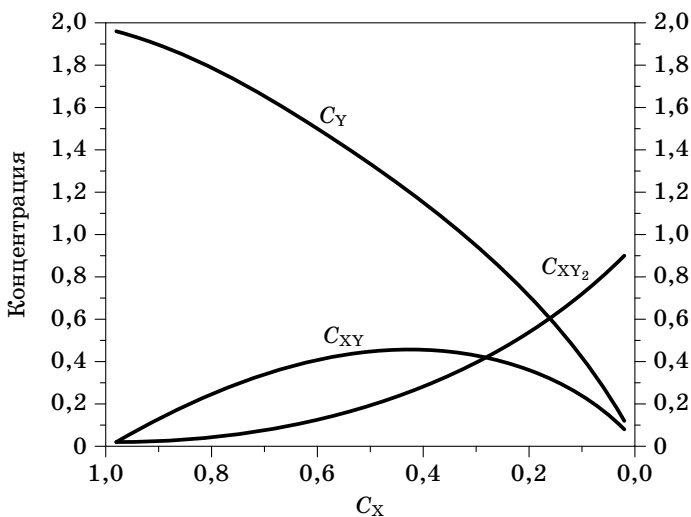


Рис. 23. Фазовый портрет двухстадийной реакции $X + 2Y = XY_2$

Направление оси c_X выбрано так, что левая часть графика соответствует началу реакции. Из полученного решения можно найти максимальную концентрацию промежуточного вещества. Максимум функции $-c_X \ln c_X$ достигается при $c_X = e^{-1}$ и равен e^{-1} , то есть примерно 0,368, а не 1, как можно было бы ожидать из схемы последовательной реакции $X + Y + Y$. Это означает, что вещество XY сразу,

как только образуется, начинает превращаться в конечный продукт XY_2 .

§ 7. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Теория устойчивости дифференциальных уравнений — одна из тех областей математики, на которые химия оказала значительное влияние. Это произошло после того, как Б. П. Белоусовым (1893—1970) и А. М. Жаботинским (1938—2008) была открыта знаменитая колебательная химическая реакция, впоследствии названная в их честь.

Интересна история этого открытия. Борис Павлович Белоусов был военным химиком. Он обладал качествами выдающегося учёного и сделал ряд важных открытий в области воздействия радиации на организм. Этим объясняется то, что, даже не имея высшего образования, учёный заведовал лабораторией и по письменному указанию высшего руководства страны получал оклад доктора наук. В послевоенные годы Белоусов интересовался биологическими циклами, связанными с превращениями веществ в живых организмах. Пытаясь найти химические аналоги биологических циклов, он исследовал окисление лимонной кислоты броматом калия в присутствии иона церия (редкоземельного металла) и обнаружил, что в этой реакции концентрация веществ испытывают колебания во времени. В 1951 г. и 1955 г. Белоусов предпринял попытки опубликовать своё открытие в журналах «Кинетика и катализ» и «Журнал общей химии». Отзывы на его статьи были категорично отрицательные — в них утверждалось, что колебания концентраций невозможны, так как противоречат законам химии. Это так повлияло на учёного, что он выбросил лабораторные записи и забыл о своей колебательной реакции.

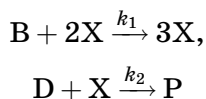
Через несколько лет после этого новой реакцией заинтересовались биохимики и попросили Белоусова сообщить им методику эксперимента. Так как никаких документов у Белоусова к тому времени не осталось, ему снова пришлось искать исходные компоненты и их пропорции, на этот раз путём последовательного перебора. Можно сказать, что открытие было сделано Белоусовым дважды —

первый раз случайно, второй раз в результате систематического поиска. Но активно участвовать в работе научного коллектива он больше не хотел. Всё, что удалось коллегам, это уговорить Белоусова ещё раз попытаться опубликовать свою статью. В результате единственная прижизненная публикация учёного появилась в «Сборнике рефератов по радиационной медицине» за 1958 г.

Систематическое исследование открытой Белоусовым реакции первым провёл А.М.Жаботинский. Он обнаружил целый класс колебательных реакций, названный впоследствии реакциями Белоусова—Жаботинского (в англоязычной литературе даже образовалась устойчивая аббревиатура — «BZ reactions»). Жаботинский установил, что многие химические реакции проявляют кинетическую неустойчивость. При одних условиях — концентрации и температуре — они протекают в устойчивом режиме, при других — переходят в колебательный режим, а в некоторых случаях демонстрируют и хаотическое поведение. Исследуя механизмы подобных реакций, химики, а за ними и математики узнали много нового о разнообразном поведении решений дифференциальных уравнений и их зависимости от параметров уравнения [10].

Все неустойчивые химические реакции включают автокаталитические стадии. В них продукт реакции сам является катализатором: чем больше образуется продукта, тем быстрее идёт реакция. Рассмотрим несколько простых моделей автокаталитических реакций, используя качественный анализ дифференциальных уравнений.

Первая модель включает одну автокаталитическую стадию:



(В и D — реагенты, P — продукт). Складывая первое и второе уравнение и сокращая X в левой и правой частях, находим суммарное уравнение реакции



Промежуточное вещество X образуется в первой реакции (в правой части на одну молекулу больше, чем в левой) и расходуется во второй:

$$c'_X(t) = r_1 - r_2 = k_1 c_B(t) c_X(t)^2 - k_2 c_D(t) c_X(t).$$

Пусть реакция протекает в открытой системе, где вещества В и D постоянно добавляются в реагирующую систему так, что их концентрации поддерживаются постоянными и равными друг другу: $c_B(t) = c_D(t) = \text{const}$. В этом случае, не решая кинетическое уравнение, можно качественно определить зависимость концентрации X от времени.

При указанных условиях дифференциальное уравнение для $c_X(t)$ принимает вид:

$$c'_X(t) = c_B c_X(t) (k_1 c_X(t) - k_2).$$

Если начальная концентрация X достаточно велика:

$$c_X(0) > \frac{k_2}{k_1},$$

то $c'_X(t) > 0$ в любой момент времени, и концентрация X монотонно и неограниченно возрастает, вместе со своей первой производной (рис. 24).

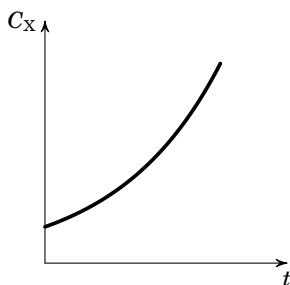


Рис. 24

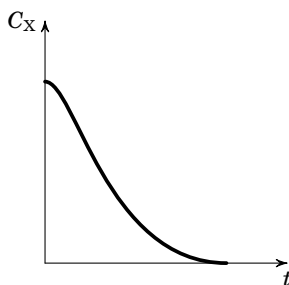


Рис. 25

Если же начальная концентрация X меньше порогового значения: $c_X(0) < \frac{k_2}{k_1}$, то $c'_X(t) < 0$ в любой момент времени, и концентрация X монотонно убывает. Возможны два типа кривых: если $\frac{k_2}{2k_1} < c_X(0) < \frac{k_2}{k_1}$, на кривой будет точка перегиба (рис. 25).

Если же начальная концентрация вещества X совсем мала, $c_X(0) < k_2/2k_1$, то с течением времени концентрация будет монотонно убывать вместе с модулем своей первой производной (рис. 26).

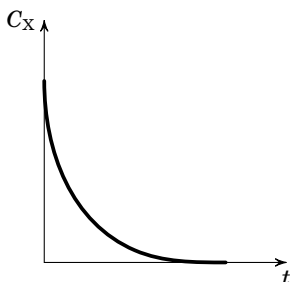


Рис. 26

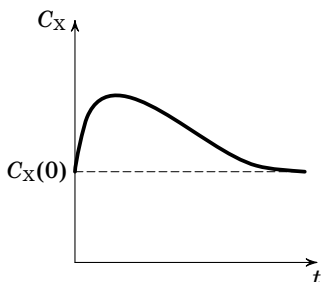


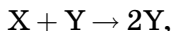
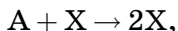
Рис. 27

В закрытой системе, где вещества В и D расходуются и не возобновляются, вид зависимости $c_X(t)$ будет совсем другим. Рассмотрим случай большой начальной концентрации, тогда начальная скорость образования X положительна:

$$c'_X(0) = k_1 c_B(0) c_X^2(0) - k_2 c_D(0) c_X(0) > 0.$$

Следовательно, в начале реакции c_X возрастает, но она не может увеличиваться до бесконечности, поскольку вторая реакция необратима и всё образовавшееся вещество X неизбежно в конце концов превращается в продукт Р. Согласно общему уравнению реакции $B + D \rightarrow P$, вещество X в результате всей реакции не образуется и не расходуется, то есть служит просто катализатором (рис. 27).

Более интересное поведение возможно в системе с несколькими промежуточными веществами. Рассмотрим такой модельный механизм:



Для простоты примем все константы скорости равными единице, а концентрацию реагента А — постоянной (откры-

тая система). Запишем систему кинетических уравнений для X и Y.

Вещество X образуется в первой реакции и расходуется во второй, Y образуется во второй и расходуется в третьей реакции:

$$\begin{cases} c'_X(t) = c_A c_X(t) - c_X(t) c_Y(t), \\ c'_Y(t) = c_X(t) c_Y(t) - c_Y(t). \end{cases}$$

Стационарные концентрации веществ найдём из условия равенства нулю производных: $c_{X,s} = 1$, $c_{Y,s} = c_A$. Рассмотрим качественно зависимость от времени концентраций X и Y для случая, когда начальная концентрация X больше стационарной, а начальная концентрация Y — меньше стационарной. Перепишем систему кинетических уравнений, введя в неё значения стационарных концентраций X и Y:

$$\begin{cases} c'_X(t) = c_X(t) (c_{Y,s} - c_Y(t)), \\ c'_Y(t) = c_Y(t) (c_X(t) - c_{X,s}). \end{cases}$$

Из условий $c_X(0) > c_{X,s}$, $c_Y(0) < c_{Y,s}$ видно, что в начальный момент обе производные положительны, то есть обе концентрации растут. При увеличении c_Y производная $c'_X(t)$ проходит через 0, становится отрицательной, и c_X начинает убывать. Когда c_X становится меньше стационарного значения, производная $c'_Y(t)$ приобретает отрицательный знак, и теперь уже c_Y убывает. По мере уменьшения c_Y производная $c'_X(t)$ становится положительной и c_X снова начинает расти. В результате обе концентрации, $c_X(t)$ и $c_Y(t)$, испытывают колебания во времени (рис. 28).

Этот пример демонстрирует условия, которые требуются для появления колебательных реакций: 1) открытая система, 2) несколько промежуточных веществ, 3) автокаталитические стадии.

От качественного анализа систем дифференциальных уравнений перейдём к численному эксперименту, который показывает, насколько сильно параметры системы дифференциальных уравнений могут влиять на её устойчивость к начальным условиям.

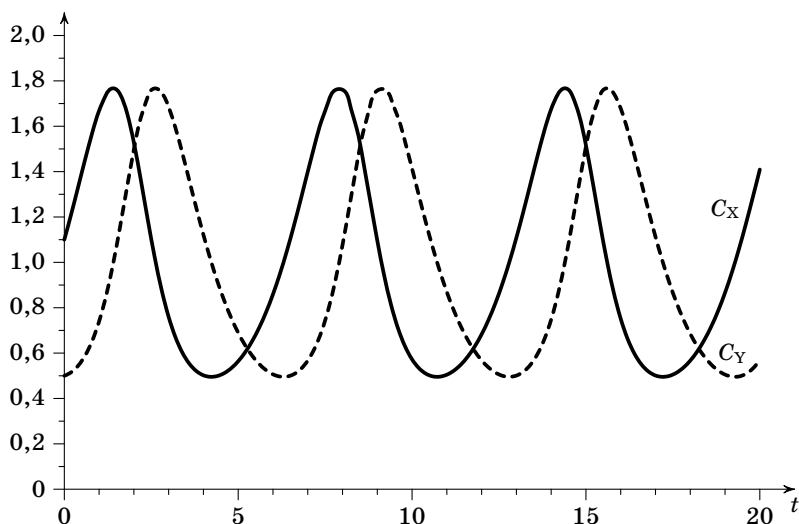


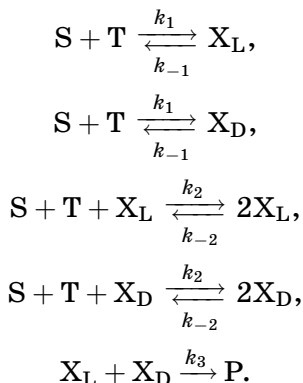
Рис. 28

§ 8. АСИММЕТРИЧЕСКИЙ АВТОКАТАЛИЗ: ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Известно, что многие природные соединения — аминокислоты, входящие в состав белков, и углеводы — зеркально асимметричны и могут существовать в виде двух оптических изомеров, представляющих зеркальные отражения друг друга. Эти изомеры обладают практически одинаковыми свойствами, поэтому, казалось бы, они должны присутствовать в живых организмах в равных количествах. И тем не менее в природе у каждой аминокислоты реализуется только один из этих двух изомеров. Для химиков и биологов это так же удивительно, как если бы, например, все мальчики рождались только левшами, а девочки — только правшами. Такое нарушение зеркальной симметрии до сих пор остаётся загадкой. Одно из объяснений этого явления основано на идее автокатализа. Асимметрический автокатализ — это реакция, в которой зеркально асимметричный продукт служит катализатором своего образования. В таких реакциях небольшой избыток одного из двух оптических изомеров, который может образоваться случайным образом в результате флуктуации, будет экспоненциально

возрастать, и с течением времени из двух оптических изомеров останется только один, что мы и наблюдаем в живой природе. Это явление называют накоплением зеркальной асимметрии.

Рассмотрим кинетическую схему, объясняющую данное явление. Два оптических изомера X_L и X_D обратимо образуются из реагентов T и S и служат автокатализаторами для своего образования. Кроме того, образующиеся оптические изомеры реагируют между собой с образованием продукта P . Реакция проходит в открытой системе, концентрации реагентов S и T поддерживаются постоянными:



Для численного решения системы кинетических дифференциальных уравнений можно использовать программные пакеты типа Mathematica, MathCad и др. При решении примем следующие значения констант скорости (в безразмерных единицах):

$$k_1 = 0,5, \quad k_{-1} = 0,1, \quad k_2 = 0,5, \quad k_{-2} = 0,2, \quad k_3 = 0,5.$$

Составим для этих реакций систему кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} c'_{X_L}(t) &= k_1 c_S c_T - k_{-1} c_{X_L}(t) + \\ &\quad + k_2 c_S c_T c_{X_L}(t) - k_{-2} c_{X_L}^2(t) - k_3 c_{X_L}(t) c_{X_D}(t), \\ c'_{X_D}(t) &= k_1 c_S c_T - k_{-1} c_{X_D}(t) + \\ &\quad + k_2 c_S c_T c_{X_D}(t) - k_{-2} c_{X_D}^2(t) - k_3 c_{X_L}(t) c_{X_D}(t). \end{aligned}$$

Обратите внимание на то, что кинетические уравнения для X_L и X_D совершенно идентичны. Всё различие между веществами — только в начальных концентрациях. И тем не менее эта система при некоторых параметрах оказывается неустойчивой к начальным условиям: даже минимальная разница в начальных концентрациях может быстро расти с течением времени.

Управляющим параметром в данной задаче служит произведение концентраций реагентов. Примем начальные концентрации $c_{X_L}(0) = 0$, $c_{X_D}(0) = 0,01$ и рассмотрим два случая: c_{SCT} мало или велико.

Решение данной системы в программе Mathematica задаётся следующим текстом:

```

kf1=0.5;
kr1=0.1;
kf2=0.5;
kr2=0.2;
kf3=0.5;
S=0.5;
T=1.3;
Soln1=NDSolve[{x1'[t]==kf1*S*T-kr1*x1[t]+
kf2*S*T*x1[t]-kf3*x1[t]*xd[t]-kr2*x1[t]^2,
xd'[t]==kf1*S*T-kr1*xd[t]+kf2*S*T*xd[t]-kf3*x1[t]*
xd[t]-kr2*xd[t]^2,p'[t]==
kf3*x1[t]xd[t],p[0]->.0,x1[0]->.0,
xd[0]->0.01},{x1,xd,p},{t,0,100},MaxSteps->50000];

```

Первые 7 строчек задают константы скорости и начальные концентрации. Функция NDSolve численно решает систему дифференциальных уравнений, заданных вместе с начальными условиями как аргумент функции.

При малых начальных концентрациях реагентов $c_S = 0,5$, $c_T = 1,3$ ничего интересного не происходит: исходная малая асимметрия между X_L и X_D сохраняется и даже уменьшается с течением времени: концентрации изомеров становятся одинаковыми (рис. 29).

Очень интересный эффект появляется при больших начальных концентрациях: сначала небольшая зеркальная асимметрия между X_L и X_D сохраняется, а начиная с ка-

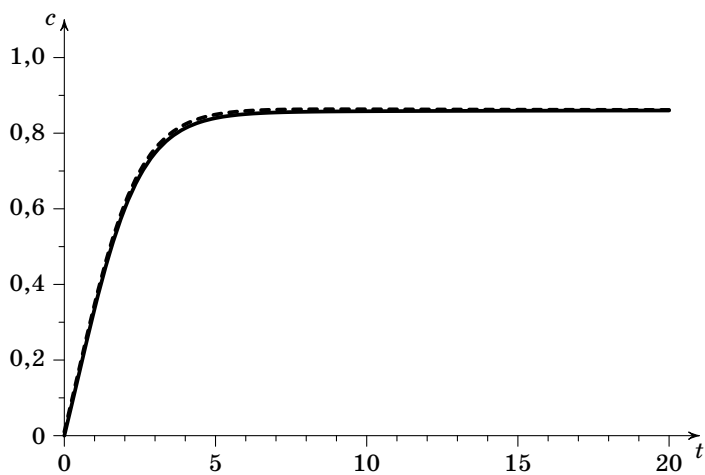


Рис. 29

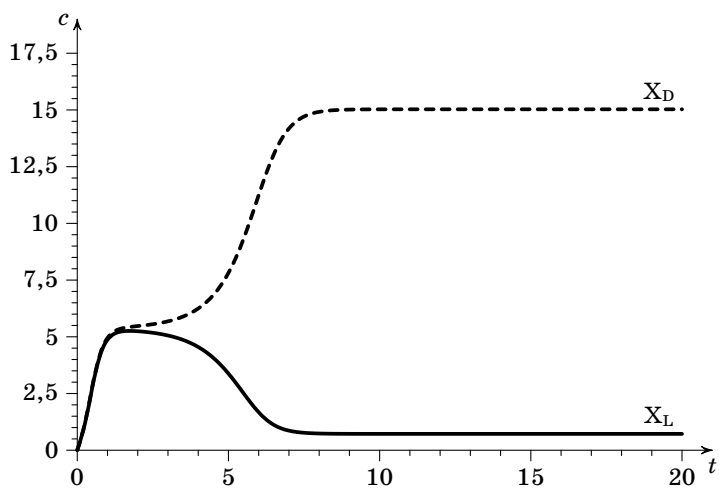


Рис. 30

кого-то момента она резко увеличивается: концентрация одного изомера растёт, а другого уменьшается (рис. 30).

Это кажется противоречащим здравому смыслу. Вещества X_L и X_D практически во всём одинаковы: уравнения одни и те же, константы скорости тоже одинаковые, начальные концентрации практически равны, а предельные значения — совершенно разные: одного изомера много, а другого — почти нет. Это — следствие неустойчивости системы дифференциальных уравнений.

Обнаружив данный эффект, исследуем, какие факторы является ключевыми для его появления. При фиксированном значении $c_{ST} = 5$ и начальной концентрации $c_{X_L}(0) = 0$ изучим влияние исходной асимметрии на кинетические кривые. Рассмотрим два случая:

а) $c_{X_D}(0) = 0,001$,

б) $c_{X_D}(0) = 0,1$.

Численное решение даёт кинетические кривые, показанные на рис. 31. Из этих графиков видно, что исходная асимметрия качественно не влияет на вид кривых. Различие состоит только в том, что чем больше исходная асимметрия, тем раньше начинают расходиться кинетические кривые.

Рассмотрим роль обратимости. Для этого при фиксированных начальных концентрациях сравним кинетические кривые для механизма с обратимыми реакциями и при их отсутствии ($k_{-1} = k_{-2} = 0$). Оказывается, что даже если все реакции необратимы, накопление зеркальной асимметрии всё равно происходит, хотя и немного по-другому (рис. 32).

Разница с обратимым случаем состоит в том, что там концентрации выходят на предельное значение, а в случае необратимых реакций в открытой системе концентрация одного из изомеров растёт неограниченно до тех пор, пока реагенты добавляют в систему.

Рассмотрим теперь упрощённую схему, в которой отсутствуют первые две реакции. Возможно ли накопление зеркальной асимметрии в такой системе? Оказывается, да. Если $k_1 = k_{-1} = 0$, кинетические кривые приобретают вид, изображённый на рис. 33.

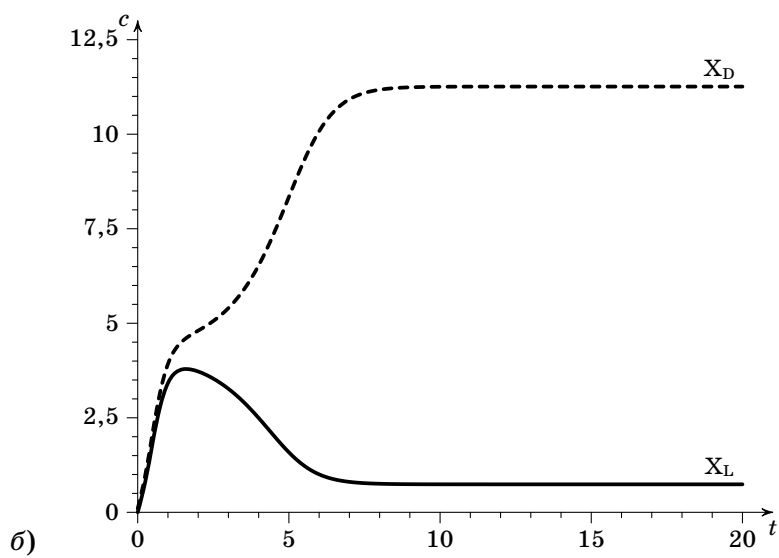
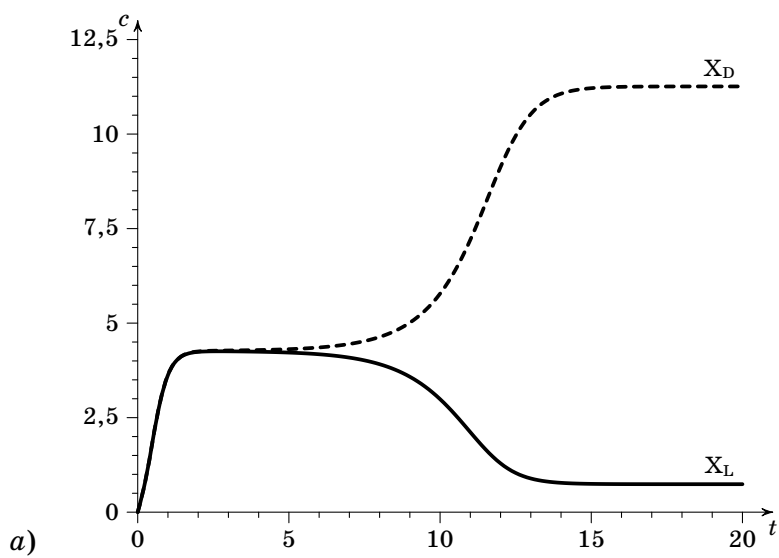


Рис. 31

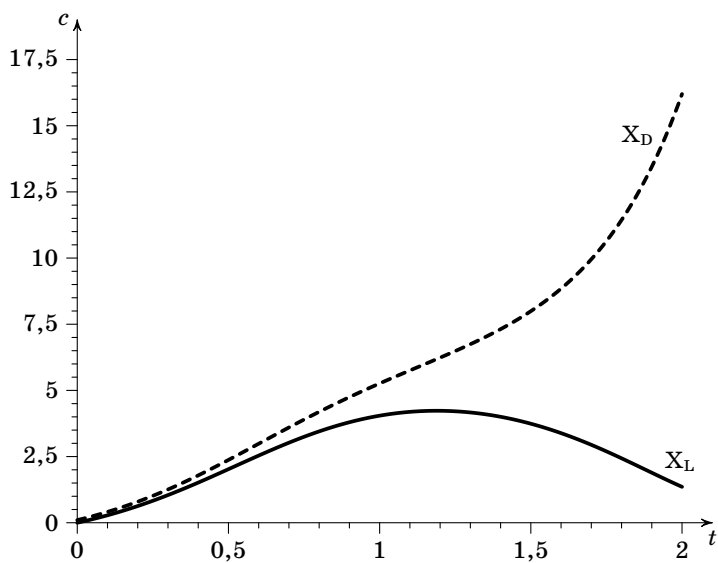


Рис. 32

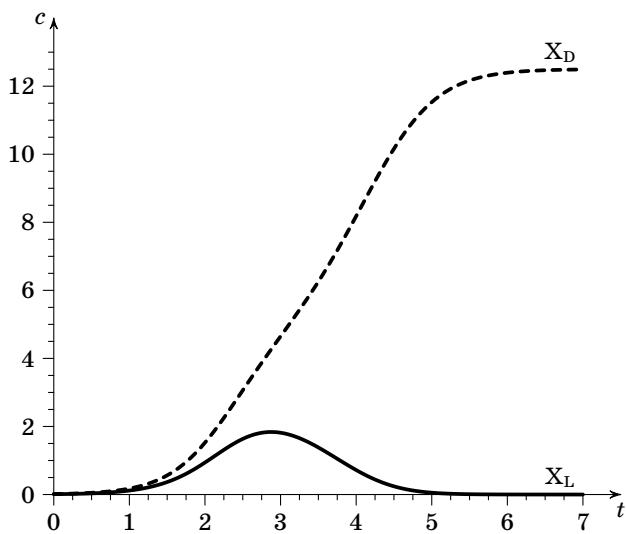


Рис. 33

Таким образом, реакции образования изомеров из S и T без автокатализа не являются необходимыми для накопления зеркальной асимметрии.

Сравним открытую и закрытую системы. Для открытой системы решение у нас уже имеется. В закрытой системе реагенты S и T уже не поступают в реакционный сосуд во время реакции, поэтому их надо включить в кинетические уравнения. Возможно ли накопление зеркальной асимметрии в закрытой системе? Численный эксперимент показывает, что в закрытой системе зеркальная асимметрия может увеличиваться, но только ограниченно, без накопления (рис. 34).

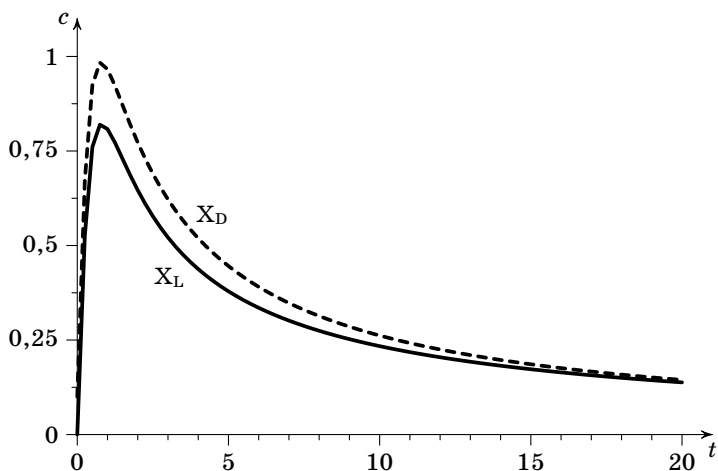


Рис. 34

Полученные результаты численного эксперимента позволяют сформулировать следующие выводы. Для накопления зеркальной асимметрии между оптическими изомерами требуется одновременное выполнение следующих условий:

- а) открытая система, в которой существует постоянный подвод реагентов, так что их концентрации поддерживаются на достаточно высоком уровне;
- б) автокаталитические стадии, в которых образующиеся оптические изомеры служат катализаторами реакции;

в) стадия взаимного антагонизма $X_L + X_D \rightarrow P$, благодаря которой концентрация одного из изомеров — того, которого с самого начала было меньше, — уменьшается с течением времени практически до нуля.

Уравнение единственной известной на сегодняшний день реакции асимметрического автокатализа показано на рис. 35 (*i*-Pr обозначает изопропильный радикал — группу атомов состава C_3H_7).

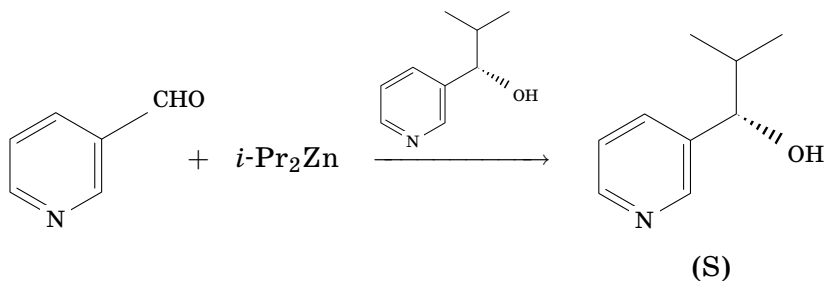


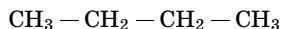
Рис. 35

Из азотсодержащего альдегида и цинкорганического соединения образуется смесь двух зеркально изомерных спиртов, которые катализируют процесс. Эту реакцию (точнее, класс реакций) обнаружил японский химик Кензо Соэй в 1995 г. [11].

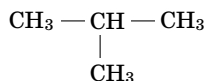
§ 9. ГРАФИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ИХ СВОЙСТВ: ТЕОРИЯ ГРАФОВ В ХИМИИ

Изучение связи свойств веществ с их строением — одна из основных задач химии. Большой вклад в её решение внесла структурная теория органических соединений, в число создателей которой входит великий российский химик Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886). Именно он первым установил, что свойства вещества зависят не только от его состава (молекулярной формулы), но и от того, в каком порядке связаны между собой атомы в молекуле. Такой порядок называли «химическим строением». Бутлеров предсказал, что составу C_4H_{10} могут соответствовать

два вещества, имеющие разное строение, — бутан и изобутан и подтвердил это, синтезировав последнее вещество.



бутан



изобутан

Идея о том, что порядок соединения атомов имеет ключевое значение для свойств вещества, оказалась очень плодотворной. На ней основано представление молекул с помощью графов, в которых атомы играют роль вершин, а химические связи между ними — рёбер, соединяющих вершины. В графическом представлении длины связей и углы между ними игнорируются. Описанные выше молекулы C_4H_{10} изображаются графами, показанными на рис. 36.

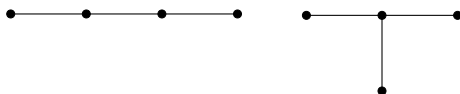


Рис. 36

Атомы водорода в таких графах не указываются, так как их расположение можно однозначно установить по структуре углеродного скелета. Напомним, что углерод в органических соединениях четырёхвалентен, поэтому в соответствующих графах от каждой вершины может отходить не более четырёх рёбер.

Графы — это математические объекты, поэтому их можно характеризовать с помощью чисел. Отсюда появилась идея выражать строение молекул числами, которые связаны со структурой молекулярных графов. Эти числа в химии называют «топологическими индексами». Рассчитав какой-либо топологический индекс для большого числа молекул, можно установить связь между его значениями и свойствами веществ, и затем использовать эту связь для предсказания свойств новых, ещё не синтезированных веществ [12]. К настоящему моменту химиками и математиками предложены сотни разнообразных индексов, характеризующих те или иные свойства молекул.

Способы расчёта топологических индексов могут быть самыми разнообразными, но все они должны удовлетворять вполне естественным требованиям:

1) каждой молекуле соответствует свой, индивидуальный индекс;

2) близкие по свойствам молекулы имеют похожие индексы.

Посмотрим, как реализуется эта идея на примере предельных углеводородов — алканов. Ключевым для построения многих индексов служит понятие «матрицы расстояний» D . Так называют матрицу, элементы которой показывают число рёбер, разделяющих соответствующие вершины молекулярного графа. Построим эту матрицу для трёх изомерных углеводородов состава C_5H_{12} . Для этого изобразим их молекулярные графы и перенумеруем вершины (в произвольном порядке, рис. 37).

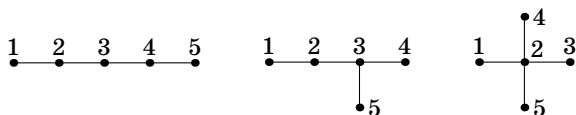


Рис. 37

Диагональные элементы матрицы расстояний для углеводородов равны 0. В первом графе вершина 1 связана с вершиной 2 одним ребром, поэтому элемент матрицы $d_{12} = 1$. Аналогично, $d_{13} = 2$, $d_{14} = 3$, $d_{15} = 4$. Первая строка в матрице расстояний нормального пентана имеет вид: (0 1 2 3 4). Полные матрицы расстояний для трёх графов показаны на рис. 38.

Расстояние между вершинами не зависит от порядка их перечисления, поэтому матрицы расстояний симметричны относительно диагонали.

Первый топологический индекс, отражающий структуру молекулярного графа G , был предложен в 1947 г. Винером [12, с. 188]. Он определяется как сумма диагональных элементов матрицы расстояний плюс полусумма её недиа-

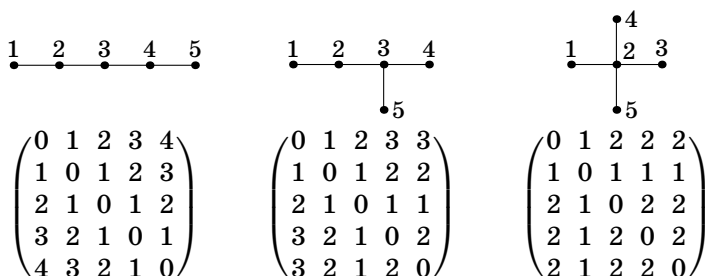


Рис. 38

гональных элементов:

$$W(G) = \sum_{i=1}^n d_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n d_{ij}.$$

Для указанных выше графов, соответствующих пентанам C_5H_{12} , индекс Винера принимает значения 20, 18 и 16. Можно предположить, что он описывает степень разветвлённости углеводорода: наибольшие значения соответствуют наименее разветвлённым углеводородам. С увеличением длины углеродного скелета индекс Винера растёт, так как в матрице расстояний становится больше элементов. Статистический анализ на примере нескольких сотен углеводородов показал, что индекс Винера коррелирует с некоторыми физическими свойствами алканов: температурами кипения, теплотами испарения, молярным объёмом.

Другой тип индексов основан не на расстояниях между вершинами, а на числе ближайших соседей для каждой вершины. В качестве примера рассчитаем индекс Рандича [12, с. 190], который определяется следующим образом:

$$\chi(G) = \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{рёбрам}}} \frac{1}{\sqrt{v_i v_j}},$$

где v_i — степень i -й вершины, то есть число рёбер, от неё отходящих. Для указанных выше графов индекс Рандича

равен:

$$\begin{aligned}\chi(G_1) &= \frac{1}{\sqrt{v_1 v_2}} + \frac{1}{\sqrt{v_2 v_3}} + \frac{1}{\sqrt{v_3 v_4}} + \frac{1}{\sqrt{v_4 v_5}} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{2}} = 1 + \sqrt{2} \approx 2,414,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\chi(G_2) &= \frac{1}{\sqrt{v_1 v_2}} + \frac{1}{\sqrt{v_2 v_3}} + \frac{1}{\sqrt{v_3 v_4}} + \frac{1}{\sqrt{v_3 v_5}} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 2,270,\end{aligned}$$

$$\chi(G_3) = \frac{1}{\sqrt{v_1 v_2}} + \frac{1}{\sqrt{v_2 v_3}} + \frac{1}{\sqrt{v_2 v_4}} + \frac{1}{\sqrt{v_2 v_5}} = 4 \frac{1}{\sqrt{4}} = 2,000.$$

Этот индекс также уменьшается с увеличением степени разветвлённости углеродного скелета и может быть использован для описания физических свойств алканов.

Алканы — самый скучный с химической точки зрения тип органических молекул, так как он не содержит никаких «особенностей» — двойных и тройных связей или атомов других элементов (такие элементы называют *гетероатомами*)¹, кроме водорода и углерода. Введение гетероатомов в состав молекулы может кардинально изменить свойства вещества. Так, добавление всего одного атома кислорода превращает довольно инертный газообразный этан C_2H_6 в жидкий этанол C_2H_5OH , проявляющий весьма высокую химическую и биологическую активность.

Следовательно, в топологических индексах молекул, более сложных, чем алканы, надо учитывать присутствие кратных связей и гетероатомов. Это делается путём присвоения вершинам и рёбрам графов определённых числовых коэффициентов — «весов» [12, с. 262]. Например, в матрице расстояний диагональные элементы можно определить через заряд ядра Z_i (напомним, что для углерода $Z = 6$):

$$d_{ii} = 1 - \frac{6}{Z_i}.$$

Недиагональные элементы определяются суммированием по рёбрам, причём каждому ребру, соединяющему ато-

¹Двойная связь $C=C$ может присоединить одну молекулу другого вещества, например водорода, тройная связь $C\equiv C$ — две молекулы, а одинарная связь, такая как в алканах, ничего присоединить не может.

мы с зарядами Z_i и Z_j , присваивается вес

$$k = \frac{1}{b} \frac{36}{Z_i Z_j},$$

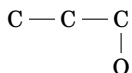
где b равно порядку связи между атомами (1 для одинарной связи, 2 для двойной, 3 для тройной). Для обычных одинарных связей углерод–углерод $k = 1$.

Сравним индексы Винера пропана C_3H_8 и трёх близких по составу кислородсодержащих веществ: пропилового спирта C_3H_8O , изомерного ему изопропилового спирта C_3H_8O и ацетона C_3H_6O . Для этого рассчитаем по указанным правилам матрицы расстояний. В молекулярных графах укажем все атомы, кроме атомов водорода.

1) Пропан:

$$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ D = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad W(G) = 4. \end{array}$$

2) В молекуле пропилового спирта кислород связан с крайним атомом углерода:



Для одинарной связи C–O весовой коэффициент равен $36/(6 \cdot 8) = 0,75$. Диагональный элемент матрицы, отвечающий кислороду: $d_{44} = 1 - 6/8 = 0,25$.

$$D = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 2,75 \\ 1 & 0 & 1 & 1,75 \\ 2 & 1 & 0 & 0,75 \\ 2,75 & 1,75 & 0,75 & 0,25 \end{pmatrix}, \quad W(G) = 9,5.$$

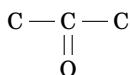
Для молекул, содержащих гетероатомы, индекс Винера перестаёт быть целым.

3) В молекуле изопропилового спирта кислород связан со средним атомом углерода:

$$\begin{array}{c}
 \text{C} - \text{C} - \text{C} \\
 | \\
 \text{O}
 \end{array}$$

$$D = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 1,75 \\ 1 & 0 & 1 & 0,75 \\ 2 & 1 & 0 & 1,75 \\ 1,75 & 0,75 & 1,75 & 0,25 \end{pmatrix}, \quad W(G) = 8,5.$$

4) В ацетоне порядок соединения атомов — такой же, как в изопропиловом спирте, но связь между углеродом и кислородом — двойная:



Для двойной связи $\text{C} = \text{O}$ весовой коэффициент равен $36/(2 \cdot 6 \cdot 8) = 0,375$,

$$D = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 1,375 \\ 1 & 0 & 1 & 0,375 \\ 2 & 1 & 0 & 1,375 \\ 1,375 & 0,375 & 1,375 & 0,25 \end{pmatrix}, \quad W(G) = 7,375.$$

Как видно, добавление гетероатома в структуру алканов приводит к возрастанию индекса Винера за счёт увеличения размера матрицы расстояний. Добавление кратных связей или увеличение степени разветвления молекулы уменьшают этот индекс. Эти правила выполняются и для более сложных молекул.

Первоначально топологические индексы разрабатывались только с целью предсказания физико-химических свойств веществ. Однако впоследствии их стали применять и для решения других задач. Рассмотрим некоторые из них.

Одно из приложений топологических индексов связано с классификацией органических соединений и созданием органических баз данных. Задача состоит в том, чтобы найти такой индекс (или набор индексов), который взаимно однозначно характеризует химическую структуру и по которому эту структуру можно восстановить. Требуемый

индекс должен обладать хорошей дискриминирующей способностью, то есть различать между собой даже близкие по структуре молекулы. Эта задача — грандиозная, поскольку органических структур известно уже более 100 миллионов. Её решение, по-видимому, будет найдено в результате использования составных топологических индексов.

Наиболее перспективные применения топологических индексов связаны с разработкой лекарственных препаратов и других биологически активных веществ. Разработка каждого нового лекарства занимает не менее 10 лет, требует вложения более 100 млн долларов и проведения десятков тысяч испытаний для веществ-кандидатов. Использование топологических индексов для характеристики биологической активности препаратов позволяет значительно сэкономить время и средства, отбросив большое число веществ, которые по результатам расчёта индексов заведомо не обладают требуемыми свойствами. Для подобных исследований в научной литературе сформировалась устойчивая аббревиатура — QSAR (Quantitative structure-activity relationships), по-русски — КССА (количественные соотношения структура-активность). Фундаментальной научной ценностью эти исследования не обладают, так как их результаты не имеют глубокого физико-химического обоснования, а носят, в значительной степени, статистический характер. И всё же их достоинство в том, что они количественно отражают одну из основных идей химии: «Структура определяет свойства».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели всего несколько примеров, показывающих, как математика используется в химии. Они дают определённое, хотя, конечно, неполное представление о задачах, решаемых химиками с помощью математики, и ограничениях, которые химия накладывает на применяемую в ней математику.

Взаимодействие химиков и математиков не ограничивается решением только химических задач. Иногда и в химии возникают абстрактные задачи, которые приводят

даже к появлению новых областей математики. Так, математики до сих пор работают над доказательством второго закона термодинамики — одного из основных законов химии, справедливость которого для самих химиков очевидно вытекает из всех известных до сих пор экспериментальных данных о химических веществах и химических реакциях.

История науки говорит о том, что на границах различных областей знания могут происходить очень интересные события. И хотя химики и математики мыслят совсем по-разному, те случаи, когда им удаётся взаимодействовать, приводят к появлению красивых и нетривиальных результатов и способствуют обогащению обеих наук.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Воронков М. Г., Рулев А. Ю. О химии и химиках и в шутку и всерьёз. М.: Мнемозина, 2011.
- [2] Химия и жизнь. XXI век // 1997. № 2. С. 5.
- [3] Сингх С. Великая теорема Ферма. М.: МЦНМО, 2000.
- [4] Ерёмин В. В., Кузьменко Н. Е., Дроздов А. А., Теренин В. И., Лунин В. В. Химия. 10 класс. Углублённый уровень. Учебник. М.: Дрофа, 2014.
- [5] He Y., Ye T., Su M., Zhang C., Ribbe A., Jiang W., Mao C. // Nature. 2008. V. 452. P. 198.
- [6] Левицкий М. М. О химии серьёзно и с улыбкой. М.: Академкнига, 2005.
- [7] Ajami D., Oeckler O., Simon A., Herges R. // Nature. 2003. V. 426. P. 819.
- [8] Stepień M., Latos-Grazynski L., Sprutta N., Chwalisz P., Szterenberga L. // Angew. Chem. Int. Edn. 2007. V. 46. P. 7869. (Сообщение об этом открытии см.: Nature. 2007. V. 450. P. 36.)
- [9] Харгиттай И., Харгиттай М. Симметрия глазами химика. М.: Мир, 1989.
- [10] Колебания и бегущие волны в химических системах. М.: Мир, 1988.
- [11] Soai K., Shibata T., Morioka H., Choji K. // Nature. 1995. V. 378. P. 767.
- [12] Химические приложения топологии и теории графов / Ред. Р. Кинг. М.: Мир, 1987.

ОГЛАВЛЕНИЕ

§ 1. Что такое химия?	3
§ 2. Роль математики в химии	7
§ 3. Какие ограничения накладывает химия на решение математических задач?	8
§ 4. Геометрия в химии: синтез и упаковки	13
§ 5. Симметрия в химии: как она помогает устанавливать структуру	27
§ 6. Какая связь между дифференциальным уравнением $y' = y/x - 1$ и сложным эфиром этиленгликоля и уксусной кислоты?	34
§ 7. Колебательные химические реакции	41
§ 8. Асимметрический автокатализ: численный эксперимент	46
§ 9. Графическое представление молекул и их свойств: теория графов в химии	54
Заключение	61
Литература	63