

УДК 512.1; 547.13

АЛГЕБРАИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЯВЛЕНИЙ ХИРАЛЬНОСТИ
В ХИМИИ*

Эрик Рух

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	156
2. Гомохиральность	155
3. Качественная полнота и операторы ансамблей	159
4. Структура разбиения	164
5. Обсуждение экспериментальных данных	167

1. Введение

Хиральность — это свойство, которое отличает предмет от его зеркального отображения. Хиральность проявляется в экспериментах, которые приводят к определению вещественных чисел, зависящих от природы исследуемого объекта, но не зависящих от его ориентации в пространстве, причем зеркальному образу объекта соответствуют числа противоположного знака.

Мы можем назвать измерения, например, оптического вращения или кругового дихроизма «псевдоскалярными измерениями». Псевдоскалярные измерения используются в химии для получения информации относительно структуры молекул. Для этого нужно иметь представление о том, как зависят результаты измерений от некоторых индивидуальных частей молекул, их взаимодействия и расположения в пределах молекулярного скелета.

Существует много теорий, частично опирающихся на квантово-механический, частично на классический фундаменты, которые объясняют псевдоскалярные измерения для отдельных молекул. Однако не было никаких попыток провести анализ псевдоскалярных измерений с алгебраической точки зрения. Алгебраический метод является как раз таким методом, который требуется для создания качественной концепции, позволяющей понять не только сущность самого явления, но также и структуру соответствующих теорий, какого бы то сорта они ни были.

Цель этой статьи — дать обзор некоторых результатов, являющихся частью общей алгебраической теории, развитой в статьях¹⁻⁴. Мы ограничились выбором такого материала, который может быть изложен без подробных математических доказательств.

2. Гомохиральность³

Если нужно провести сортировку обуви на правую и левую, мы можем решить эту задачу без всякого труда, несмотря на то, что эта обувь может принадлежать разным людям, может быть разного цвета, фасона и размера, и, вероятно, не существует ни одной пары обуви, которая была бы в точности зеркальным отображением друг друга.

* Accounts of Chemical Research, 5, 49 (1972). Перев. с англ. И. В. Станкевича.

Если требуется решить аналогичную задачу для картофеля, мы вынуждены будем капитулировать. Конечно, вероятно, что случайно мы найдем пару картофелин, являющихся зеркальным отображением друг друга. Очевидно, что мы сможем различить их. Но для других картофелин, отличающихся по форме, приходится принимать каждый раз новое произвольное решение. Любая классификация будет искусственной.

Для того, чтобы сформулировать задачу конкретно, нам нужно четко определить множество объектов. Будем называть их классами молекул, так как молекулы и являются теми объектами, которые мы хотим классифицировать. Молекулы, принадлежащие к одному классу, имеют общий ахиральный молекулярный скелет с лигандами, расположенными в определенных местах скелета. Мы ограничимся такими лигандами,

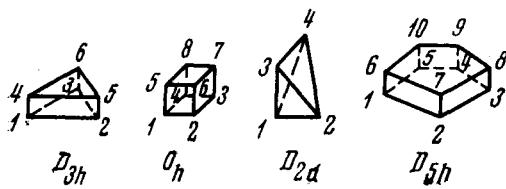


Рис. 1

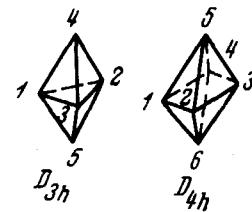


Рис. 2

для которых молекула имеет ту же симметрию, что и скелет, если все лиганды однородны. Следовательно, молекулы, содержащие лиганды одного вида, ахиральны. Но если виды лигандов различаются, то в общем случае молекула может быть хиральной. Мы не рассматриваем скелеты специального вида, например, такие, все места которых, предназначенные для лигандов, расположены в одной и той же плоскости симметрии, как это имеет место, например, в молекуле бензола.

Мы будем рассматривать хиральные классы, которые характеризуются такими скелетами, для которых молекулы хиральны, по крайней мере, если все лиганды различны. Предположим, что каждому лиганду поставлен в соответствие параметр λ , значения которого характеризуют некоторое свойство лигандов, причем для лигандов одного вида параметры имеют одинаковую численную величину. Для наглядности можно представить лиганды в виде шаров различных объемов, принимая в качестве параметра диаметр шара. Следует подчеркнуть, что это представление удобно, но не необходимо. Примерами таких скелетов являются все ахиральные расположения данного числа точек в пространстве, например, вершины правильных многогранников (рис. 1). Рассмотрим множество всех молекул, принадлежащих к одному из классов, и поставим перед собой задачу: найти необходимые и достаточные условия, которым должны удовлетворять элементы этого класса, чтобы мы имели возможность разделить все хиральные молекулы этого класса на два антиподальных класса, таким образом, чтобы принцип классификации был бы столь же очевидным, как и в случае обуви. Другими словами, в каком случае можно применить концепцию родства молекул, основанную на признаках хиральности, которая для любой пары молекул позволяет сказать, будут ли молекулы эквивалентны (т. е. имеют ли они общие свойства, совпадающие с теми, которые нас интересуют?). Принцип классификации должен быть основан только на неотъемлемых признаках хиральности. Если такая концепция существует, мы назовем все молекулы, принадлежащие к одному из подклассов, гомохиральными,

а молекулы, принадлежащие к разным подклассам, гетерохиральными. Родство молекул*, определяемое с помощью признаков хиральности, т. е. хиральное подобие молекул в пределах рассматриваемого класса, несомненно должно быть основано на подобии лигандов. Так как небольшое изменение в свойствах лиганда приводит к небольшим изменениям значений непрерывных функций от параметров, характеризующих лиганды, то хиральное подобие может быть описано непрерывными функциями. Близость значений, принятых непрерывными псевдоскалярными функциями для молекул, отражает подобие молекул, причем энантиомерам соответствуют функции противоположных знаков. Но эта классификация неоднозначна, так как выбор непрерывной псевдоскалярной функции произведен. Концепция гомохиральности не допускает такой неоднозначности. Исходя из этого соображения, мы вынуждены заключить, что концепция гомохиральности с необходимостью приводит к существованию специальной непрерывной псевдоскалярной функции, которая имеет только так называемые «ахиральные нули», т. е. обращается в нуль только для ахиральных молекул. Отсюда понятно значение математического факта, доказанного ранее³.

Непрерывные псевдоскалярные функции без хиральных нулей действительно существуют, но только для некоторых классов молекул. Классы, для которых такие функции существуют, назовем классами категории (а), а классы молекул, для которых не существует псевдоскалярных функций без хиральных нулей, назовем классами категории (б). Можно доказать, что класс молекул принадлежит к категории (а) лишь в одном из следующих случаев: или в скелете имеется только два положения, предназначенных для лигандов, или их число n больше, но группа симметрии скелета содержит плоскости зеркальной симметрии и в каждой такой плоскости симметрии расположено $n-2$ точек скелета, предназначенных для лигандов (места скелета, положения которых инвариантны по отношению ко всем операциям группы симметрии скелета, не принимаются во внимание). Все остальные классы молекул относятся к категории (б). Эту классификацию поясняют два примера, представленные на рис. 2. Из вышеприведенного определения ясно, что тригональная бипирамида относится к категории (а), а тетрагональная бипирамида — к категории (б). Для классов, относящихся к категории (б), понятие гомохиральности не имеет смысла. Покажем это на примере тетрагональной бипирамиды с помощью простых рассуждений, которые дают в некоторой степени представление об идее общего доказательства сформулированной выше теоремы.

Будем непрерывно изменять лиганды, находящиеся в положениях 1 и 2 так, чтобы в конце концов поменять их местами. Поскольку в ходе этой процедуры не возникает ахиральной ситуации, любую пару «соседних» молекул можно отнести к одному из двух энантиомерных подклассов. Следовательно, все промежуточные молекулы, которые возникают в процессе обмена лигандами, относятся также к тому же подклассу. На следующем этапе проведем ту же операцию с лигандами в положениях 3 и 4, к которым применимы те же аргументы. Но теперь мы получим энантиомер исходной молекулы, и, конечно, он должен относиться к другому, энантиомерному подклассу. Следовательно, хиральное родство между смежными молекулами должно быть нарушено где-то на пути исходной молекулы к ее энантиомеру. Возникает вопрос: на какой стадии это происходит? Никаких привилегированных положений нет; следовало бы сделать произвольный выбор. Поэтому мы

* В оригинале: chiral relatedness.

приходим к выводу, что понятие гомохиральности не имеет смысла для молекул из классов категории (б), а этот вывод согласуется с нашим общим положением.

Знак непрерывной псевдоскалярной функции без хиральных нулей, существование которой утверждается для классов категории (а), естественно использовать как критерий гомохиральности молекул. Можно доказать, что такая псевдоскалярная функция имеет вид полинома наименьшей возможной степени от параметров λ , характеризующих лиганды. Для классов категории (а), и только для них, эти полиномы имеют специальную форму, которую мы называем «произведением хиральности». Функции хиральности представляются в этом случае в виде произведения всевозможных разностей различных параметров. Например, тригональной бипирамиде соответствует полином

$$\chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5) = (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_5)$$

Здесь индексы относятся к лигандам в соответствии с нумерацией положений скелета. Разработан простой общий метод для построения этих полиномов². Мы можем назвать все молекулы, для которых этот полином отрицателен — «левыми», а молекулы, для которых этот полином положителен — «правыми», или наоборот.

Если наше определение имеет физический смысл, оно не должно зависеть от способа выбора параметров λ , а должно зависеть только от соответствующего физического свойства лигандов, которые описываются этими параметрами. Это означает, что при описании того же самого свойства лигандов с помощью других параметров, но сохранении этого свойства, определение родства молекул с помощью признаков хиральности, не должно нарушаться. Параметры, описывающие одно и тоже свойство лигандов, являются монотонными функциями друг друга:

$$\lambda' = \lambda'(\lambda) \text{ и, для определенности, пусть выполнено условие } \frac{d\lambda'}{d\lambda} > 0.$$

В этом случае, из неравенства $\lambda_i < \lambda_k$ следует, $\lambda'(\lambda_i) < \lambda'(\lambda_k)$, и поэтому произведение хиральности от параметров λ_i и произведение хиральности от параметров $\lambda'_i = \lambda'(\lambda_i)$ имеют один и тот же знак для каждой молекулы. Следовательно, принцип классификации молекул на правые и левые, зависит только от соответствующего физического свойства лигандов. Для того чтобы найти знак произведения хиральности, нужно знать только последовательность значений параметров для различных лигандов. Отметим, что предложенный нами способ классификации молекул на энантиомерные подклассы неприменим для классов категории (б). В этом случае классификация не будет однозначной.

В случае классов категорий (а) для классификации молекул по признакам гомохиральности может быть использована номенклатура типа *RS* номенклатуры, предложенной Каном, Ингольдом и Прелогом, и использующая молекулярновесовые характеристики лигандов. Однако для классов категории (б) эта номенклатура остается только номенклатурой, необходимой и удобной, но без всякого физического смысла, аналогично понятиям «левый» и «правый» для картофеля.

3. Качественная полнота и операторы ансамблей

Исследуем ли мы явление хиральности с точки зрения общепринятой теории, основанной на классической или квантовой трактовках, или же базируемся на функциях хиральности определенной структуры, достаточно простой с математической точки зрения и в то же время имеющей

некоторую степень свободы по отношению к измерениям специального вида, мы имеем дело с методами, к которым надо относиться критически.

Рассмотрим в качестве примера применение хорошо известных секторных правил к эффекту Коттона в производных адамантанона (рис. 3). Наш первый метод, метод полиномов наименьших степеней от параметров, характеризующих лиганды, приводит к функции хиральности

$$\chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4) = \lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4$$

что эквивалентно правилу квадрантов. Применим далее наш метод к нерацемической смеси изомеров, представленных на рис. 4. Супер-

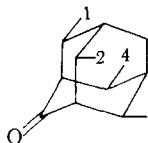


Рис. 3

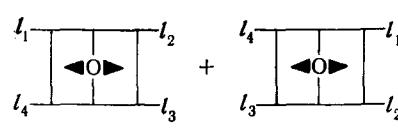
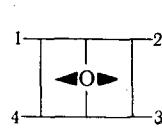
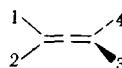


Рис. 4

позиция двух функций хиральности, соответствующих этим изомерам, приводит к тождеству

$$\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4 + \lambda_4 - \lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3 \equiv 0$$

Отсюда следует, что и правило квадрантов и наш первый метод приводят к функции, равной тождественно нулю, независимо от природы лигандов. Это означает, что и функция хиральности и правило квадрантов не учитывают нечто существенное.



$$\chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4) = \epsilon(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4); \epsilon = \pm 1$$

Рис. 5

Такая же ситуация возникает и для производных аллена (рис. 5). Существует такая нерацемическая смесь изомеров (рис. 6), для которой имеет место тождество

$$\frac{1}{3} [\chi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4) + \chi(\lambda_1, \lambda_4, \lambda_2, \lambda_3) + \chi(\lambda_1, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_2)] \equiv 0$$

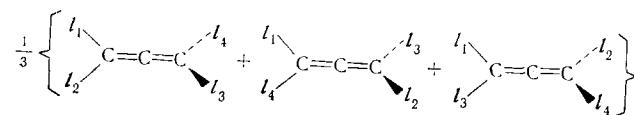


Рис. 6

Аналогичные явления встречаются, естественно, и в других классах, каковы бы ни были классы молекул и теории. Во многих случаях существуют даже хиральные молекулы, некоторые из лигандов у которых совпадают, и для которых функция хиральности равна нулю независимо от природы этих лигандов. Кроме того, всегда можно найти нерацемическую смесь изомеров со всеми различными лигандами, для которых выполнено соотношение такого же типа. Следовательно, мы должны

потребовать от теории, чтобы существовала функция хиральности, удовлетворяющая следующим свойствам: *не существует такой нерацемической смеси изомеров, для которой функция хиральности обращается в нуль тождественно независимо от природы лигандов*. Функцию такого типа мы будем называть «качественно полной». Для того, чтобы построить такую функцию, или доказать, что таких функций не существует, воспользуемся идеей о множестве всех нерацемических смесей изомеров. Нам потребуются, главным образом, понятия, относящиеся к смесям изомеров, которые могут быть названы хиральными или ахиральными, независимо от набора лигандов.

Линейная комбинация операторов перестановок симметрической группы S_n с положительными вещественными коэффициентами может быть определена как оператор, областью определения которого является моль одинаковых молекул. Результат действия этого оператора состоит в том, что он переводит это множество молекул в смесь изомеров, причем коэффициенты интерпретируются как молярные доли соответствующих изомеров. Следовательно, речь идет об операторе ансамбля. Предположим, что все лиганды различны. Назовем этот оператор хиральным, если он приводит к нерацемической смеси изомеров. В противном случае будем называть оператор ахиральным. Введенный оператор можно рассматривать, с другой стороны, как элемент групповой алгебры. Поэтому его можно разложить на компоненты, соответствующие неприводимым представлениям $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$ группы S_n . Используя таблицу характеров неприводимых представлений группы S_n , мы можем далее выделить такие компоненты, неприводимые представления которых содержат так называемое представление хиральности. Для такого представления характеры перестановок, соответствующие вращению, равны 1, а для перестановок, соответствующих отражению, равны -1 . Кроме того, для каждого представления Γ_r мы можем найти число z_r , которое показывает, сколько раз содержится в этом представлении представление хиральности. Именно эти величины нужны нам для характеристики отдельных компонент оператора ансамбля. Все компоненты оператора, принадлежащие к представлениям, для которых $z_r = 0$, являются ахиральными; все операторы, принадлежащие к представлениям с $z_r \neq 0$, могут быть разложены в сумму линейно независимых операторов, причем z_r^2 из них хиральны.

Оператор перестановки может быть определен на функции хиральности. Все функции, получаемые из некоторой фиксированной в результате действия на нее всех операторов перестановок, определяют пространство некоторого представления группы S_n . Сформулируем теперь математический критерий качественной полноты функции хиральности. *Функция хиральности качественно полна в том и только в том случае, если в результате применения к ней всех операторов перестановок группы S_n получается пространство представления*

$$\Gamma = \sum z_r \Gamma_r$$

где смысл чисел z_r был объяснен ранее. Хотя понятие качественной полноты введено для смеси изомеров, тем не менее оно удобно и для описания хиральных свойств однородного множества молекул. Это означает, что понятие качественной полноты применимо и для описания явлений, относящихся к одной молекуле. Общие свойства функций хиральности, вытекающие из качественной полноты, а также доказательство сформулированного выше утверждения приведены в⁴.

Обсудим на примерах некоторые следствия, вытекающие из критерия качественной полноты. Для этой цели обратимся к нашему первому

приближенному методу построения качественно полных функций. Этот метод приводит к функциям хиральности, которые являются линейными комбинациями полиномов, каждый из которых принадлежит к одному из Σz , пространств представлений и имеет степень наименьшую из возможных относительно параметров, соответствующих лигандам. Отсюда следует, что для каждого лиганда требуется ввести Σz , различных типов параметров. Многочлен, принадлежащий к одному из пространств представлений, зависит только от одного из типов параметров. Иногда мы будем обращаться к нашему второму методу, который приводит к линейной комбинации функций хиральности, принадлежащих к различным пространствам представлений. Каждая из этих функций имеет вид линейной комбинации функций, которые зависят от минимального числа лигандов.

Формулы для функций хиральности, полученные этими двумя методами, могут быть использованы для полуэмпирического описания явления хиральности. При этом, конечно, предполагается, что значения переменных или сами функции определены из экспериментальных данных для других молекул. Отметим также, что функции хиральности оказываются удобными для квантово-механического описания псевдоскалярных измерений специального вида.

Даже если не учитывать эти две области применения функций хиральности, можно получить еще много информации, которая полезна для обсуждения явления хиральности.

Для класса производных аллена, следуя первому методу, мы находим следующую качественно полную функцию хиральности

$$\begin{aligned} \chi(l_1, l_2, l_3, l_4) = & \varepsilon (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_3 - \lambda_4) + \varepsilon' (\mu_1 - \mu_2) (\mu_2 - \mu_3) \times \\ & \times (\mu_3 - \mu_1) (\mu_4 - \mu_1) (\mu_4 - \mu_2) (\mu_4 - \mu_3) \end{aligned}$$

где аргументы l_i представляют теперь совокупность вещественных переменных (в нашем случае λ_i и μ_i), характеризующих лиганды в соответствие с нумерацией положений скелета; коэффициенты ε и ε' равны 1 или -1. В отличие от функции хиральности ранее использованной для смеси изомеров, представленных на рис. 6, эта функция не равна тождественно нулю, так как

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \{ \chi(l_1, l_2, l_3, l_4) + \chi(l_1, l_3, l_4, l_2) + \chi(l_1, l_4, l_2, l_3) \} = \\ = \varepsilon' (\mu_1 - \mu_2) (\mu_2 - \mu_3) (\mu_3 - \mu_1) (\mu_4 - \mu_1) (\mu_4 - \mu_2) (\mu_4 - \mu_3) \end{aligned}$$

Это означает, что первый многочлен, зависящий от переменных λ , обратился в тождественный нуль, и поэтому только один второй многочлен описывает псевдоскалярные свойства этой смеси изомеров.

Для нерацемической смеси изомеров, представленной на рис. 7, получаем равенство

$$\frac{1}{2} (\chi(l_1, l_2, l_3, l_4) + \chi(l_1, l_4, l_3, l_2)) = \frac{\varepsilon}{2} ((\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_3 - \lambda_4) + (\lambda_1 - \lambda_4) (\lambda_3 - \lambda_2))$$

правая часть которого не зависит от μ . Это же справедливо для молекулы на рис. 7, если лиганды, находящиеся в положениях 2 и 4 рис. 7, одинаковы. В этом случае получаем

$$\chi(l_1, l_2, l_3, l_2) = \varepsilon (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_3 - \lambda_2)$$

Рассмотренные примеры показывают, что компоненты функции хиральности, принадлежащие к различным пространствам представлений

ления, описывают физически независимые явления. В соответствии с первым методом этим явлениям соответствуют различные параметры, которые характеризуют независимые физические свойства лигандов, и могут быть исследованы раздельно на соответствующих смесях изомеров. Каков физический смысл этих различных явлений? Чтобы ответить на этот вопрос, мы обратимся снова к классу производных аллена и сравним его с другим классом — производных метана (рис. 8). Качественно полная функция хиральности для производных метана, согласно первому методу, имеет вид

$$\chi(l_1, l_2, l_3, l_4) = \varepsilon' (\mu_1 - \mu_2) (\mu_2 - \mu_3) (\mu_3 - \mu_1) (\mu_4 - \mu_1) (\mu_4 - \mu_2) (\mu_4 - \mu_3)$$

Сравнивая функции хиральности для обоих классов, мы видим, что второе слагаемое в формуле для производных аллена описывает то, что исключительно характерно для производных метана. Следовательно,

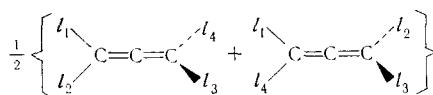


Рис. 7

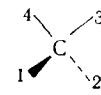


Рис. 8

относительный вес этой компоненты позволяет оценить, в какой степени обосновано приближение, состоящее в замене группы симметрии скелета D_{2d} на группу симметрии правильного тетраэдра. Такой же вопрос возникает и в том случае, когда молекулярному скелету сопоставляют некоторую более высокую группу симметрии, которую он имеет только приближенно. Приведенные выше примеры показывают, как дать ответ на этот вопрос в том случае, когда функция хиральности состоит из компонент, удовлетворяющих нужным свойствам симметрии, каждая из которых может быть исследована на соответствующей смеси изомеров.

Аналогичные ситуации встречаются в любом классе молекул. Если бы функция хиральности не была бы качественно полной, мы бы всегда не учитывали некоторые вклады в любую реальную псевдоскалярную величину. Конечно, для некоторых видов может случиться, что только некоторые из компонент функции хиральности дают существенные вклады. Вопрос о том, какая компонента имеет преобладающее значение для описания явления, не может быть решен заранее, и теории, учитывающие только некоторые из них, могут быть ограниченными как раз из-за пренебрежения теми компонентами, которые существенны для измерений данного вида. Например, квантово-механическая теория, использующая теорию возмущений определенного порядка, может привести к выбору таких компонент, которые оказываются абсурдными с экспериментальной точки зрения.

Можно наглядно представить основные черты нашего анализа и найти ряд следствий в прагматической форме, принимая во внимание, что существует взаимно-однозначное соответствие между всеми неприводимыми представлениями группы S_n и так называемыми схемами разбиения числа n , т. е. схемами, которые соответствуют различным возможным разложениям числа n в сумму целых положительных чисел. На рис. 9 представлены такие схемы для $n=4$. Отметим штрихами все схемы, которые соответствуют представлениям с $\chi \neq 0$. Для производных аллена такие схемы представлены на рис. 9. Ограничимся пока той

информацией, которую можно извлечь из этого рисунка, используя хорошо известные свойства схем Юнга.

Вследствие соотношений, имеющихся между неприводимыми представлениями и операторами ансамбля, незаштрихованные схемы соответствуют ахиральным операторам ансамбля, и для каждой заштрихованной схемы существует, по крайней мере, один хиральный оператор.

Понятие операторов ансамбля — одна концепция, тесно связанная со схемами Юнга. Однако мы нашли и другое понятие, которое также естественным образом определяется в терминах этих схем. Пусть клеточки на схеме, расположенные в горизонтальной строке, соответствуют лигандам одного типа. Тогда каждую схему можно рассматривать как разбиение всего ассортимента лигандов на множества состоящих из эквивалентных между собой лигандов. Назовем такую композицию — схемой разбиения лигандов. Назовем, далее, схему разбиения

лигандов активной, если можно построить хиральную молекулу, распределяя соответствующим образом лиганды по положениям скелета; в противном случае, назовем схему разбиения лигандов неактивной. Можно легко доказать, что все разбиения лигандов, представленные заштрихованными схемами, активны. Но для нашего примера можно найти и другие активные схемы разбиения лигандов. Оказывается, что схемы γ_3 , γ_4 и γ_5 соответствуют активным разбиениям лигандов, и только γ_1 и γ_2 — неактивны.

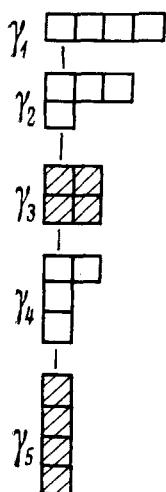


Рис. 9

В связи с этим возникает такая гипотеза, нельзя ли найти все активные разбиения лигандов, используя понятие порядка для множества, состоящего из всех схем разбиения заданного целого числа n , введенного в 1901 году Юнгом. Юнг предложил называть одну схему предшествующей другой в том случае, если при последовательном сравнении длин строк этих схем, начиная сверху, первая более короткая строка соответствует этой схеме. Определение Юнга позволяет расположить схемы в определенном порядке, так, как это сделано, например, для числа 4 на рис. 9. На этом рисунке внизу расположена схема, которая предшествует всем остальным схемам в смысле данного определения. Из приведенного выше примера интуитивно чувствуется, что можно найти теорему, из которой следует, что все схемы, предшествующие любой из заштрихованных схем, соответствуют активным разбиениям лигандов, все остальные — соответствуют неактивным разбиениям.

Можно найти примеры, которые показывают, что эта гипотеза ошибочна. Как мы увидим из следующего раздела, иметь правило такого рода было бы крайне выгодно для дальнейшего проникновения в сущность феномена хиральности. Математики вывели много различных следствий из введенного Юнгом порядка в схемах, но все они совершенно не пригодны для формулировки окончательных результатов, полученных нами. Поэтому даже с точки зрения чистой математики, желательна несколько отличная структурная концепция, относящаяся к более фундаментальной структуре чисел, которая одновременно позволяет сформулировать теорему о разбиении лигандов, имеющую удобную для нас интерпретацию.

4. Структура разбиения

Назовем схему γ , предшествующей схеме γ' , $\gamma \subset \gamma'$, если можно построить γ из γ' в результате перестановки квадратиков из верхних строк в нижние. Мы дополним это определение, формально предположив, что $\gamma \subset \gamma$ для любой схемы γ . Для всех чисел $n \leq 5$ наше определение порядка эквивалентно определению Юнга. Но при $n=6$ и больших эти определения существенно различаются. Из рис. 10 следует, что в противоположность определению Юнга, которое устанавливает строгий порядок в схемах, наше определение приводит к введению лишь «частичного» порядка. Можно, однако, доказать, что такой способ упорядочивания множества схем Юнга приводит к так называемой структуре. Это означает, что для каждой пары схем γ_1 и γ_2 существует такая схема γ_3 , которая предшествует схемам γ_1 и γ_2 и, кроме того, любая другая схема γ , предшествующая схемам γ_1 и γ_2 , предшествует также и схеме γ_3 . Аналогично, существует такая схема γ_4 , которой предшествуют схемы γ_1 и γ_2 , и в то же время, которая предшествует любой из схем, следующих за γ_1 и γ_2 . Это определение может быть сформулировано в другой форме, использующей частичные суммы O_i из длин v_t i первых горизонтальных строк $t=1, 2, \dots, i$

$$\begin{aligned}O_1 &= v_1 \\O_2 &= v_1 + v_2 \\O_3 &= v_1 + v_2 + v_3 \\&\vdots\end{aligned}$$

Очевидно, что соотношение $\gamma \subset \gamma'$ выполнено только тогда, когда $O_i \leq O'_i$ для всех i . Относительно этой структуры разбиения мы доказали следующую теорему, которая дает возможность без особого труда находить разбиения, активные как для молекул, так и для операторов ансамбля. *Все схемы разбиения лигандов, предшествующие какой-нибудь из заштрихованных схем, и только такие схемы, активны для молекул.* Существует такая заштрихованная схема разбиения, что все разбиения, предшествующие ей, активны для любого из хиральных операторов ансамбля. Последнее утверждение нужно понимать следующим образом. Каждой схеме разбиения лигандов, предшествующей этой заштрихованной схеме, и только таким схемам, может быть сопоставлена нерацемическая смесь изомеров.

Следствия этой теоремы многочисленны; мы приведем здесь лишь некоторые из них. Прежде всего, отметим, что для любой схемы разбиения не существует схемы, предшествующей ей, которая имеет более длинную первую строку или более короткий первый столбец. Следовательно, для множества всех заштрихованных диаграмм можно указать четыре числа, которые будут характерными для хиральности в данном классе. Эти четыре числа определяются, соответственно, наибольшей и наименьшей длинами первого столбца и первой строки всех заштрихованных схем. Назовем эти числа числами хиральности данного класса.

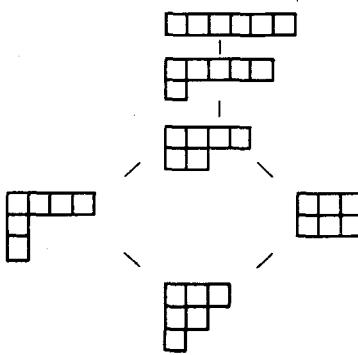


Рис. 10

Два из этих чисел представляют особый интерес; а именно: *порядок хиральности o , определенный как максимальная длина первой строки всех заштрихованных схем, и индекс хиральности i , определенный как наименьшая из длин первых столбцов всех заштрихованных схем.* Очевидно, что порядок хиральности определяет максимальное число одинаковых лигандов в хиральной молекуле, а индекс хиральности i определяет минимальное число лигандов различного типа, которые имеются в каждой хиральной молекуле. Обсудим более подробно понятие порядка хиральности. Можно доказать, что число $n=3$ является нижним пределом для порядка хиральности всех хиральных классов. Кроме того, мы можем расширить наше определение на случаи $o=n$ и $o=0$. Если $o=n$, тогда молекулы, в которых все лиганды одинаковы, являются хиральными. Следовательно, равенство $o=n$ определяет классы с хиральными скелетами.

Случай $o=0$ интерпретируется следующим образом. Если все лиганды различны, т. е. каждый из лигандов тождествен только самому себе, то молекула ахиральная. Следовательно, равенство $o=0$ определяет ахиральные классы, т. е. классы, которые не содержат хиральных молекул (например, производные бензола).

Смысл понятия порядка хиральности проявляется в связи с нашим вторым методом, упоминавшимся ранее. Результаты такого анализа могут быть сформулированы в виде следующей теоремы, имеющей физический смысл: если $o \neq 0$, тогда $n-o$ равно минимальному числу лигандов, взаимодействие между которыми вносят аддитивные вклады в псевдоскалярные измерения. Поэтому мы различаем пять классов, для которых теории должны существенно различаться, какого бы характера они не были.

$o=n$. Молекулы, все лиганды которых одинаковы, хиральны. Такой класс молекул имеет хиральный скелет. Теория должна описывать хиральность скелета.

$o=n-1$. Молекулы, имеющие в точности $n-1$ одинаковых лигандов хиральны. Следовательно, при описании псевдоскалярных измерений достаточно учесть вклады, вносимые отдельными лигандами (правила октантов, квадрантов, секторов).

$o=n-2$. Мы можем описывать явления хиральности с точки зрения вкладов, вносимых парами лигандов (принцип парных взаимодействий — Козман, Клаф, Тобиас⁶).

$o=n-3$. Необходимо, по крайней мере, учитывать трехлигандные взаимодействия (например, для производных метана).

$o=0$. Класс является ахиральным по определению.

Следует подчеркнуть, что характер учитываемого взаимодействия лигандов, отмеченный выше, обеспечивает существование приближенной качественно полной функции хиральности, отличной от нуля. Теоремы о качественной полноте таких функций могут быть доказаны исходя из свойств структуры разбиения⁴. Большинство из известных теорий ограничивается приближенной функцией хиральности, определяемой полностью порядком хиральности.

Рассмотрим с критической точки зрения квантово-механическую теорию оптической активности специального класса молекул, привлекая для этой цели алгебраический метод. Для того, чтобы объяснить оптическую вращательную силу класса производных метана, мы примем в качестве молекулярного скелета центральный атом углерода с четырьмя связями, направленными согласно симметрии T_d , и предположим, что лиганды, по крайней мере, для усредненной конформации имеют симметрию C_{3v} с осью симметрии третьего порядка, направленной по соот-

ветствующей радиальной связи. Для того, чтобы молекула была хиральной, порядок хиральности o должен быть равен единице, и, следовательно, $n = o = 3$. Это значит, что нужно учитывать трехлигандные взаимодействия. Применение методов квантовой механики в приближении мультилигандного взаимодействия, как это делается, например, в работе Кирквуда⁷, основано на теории возмущений соответствующего порядка. В первом порядке теория возмущений учитывает только парные взаимодействия лигандов; учет поправок второго порядка очень сложен и поэтому ограничиваются лишь приближением первого порядка. Однако теория возмущения первого порядка не может объяснить, как уже было отмечено, результатов псевдоскалярных измерений рассматриваемого класса молекул. Поэтому, если мы хотим остаться в рамках теории возмущения первого порядка, то следуя Кирквуду, мы вынуждены изменить условия, накладываемые на геометрию молекулы. Это означает, что нужно, например, учитывать реальные отклонения от тетраэдрических углов между связями, или же учитывать более точно конформации одного из лигандов или совокупности лигандов, которые не имеют симметрии C_{3v} . Переход к новым условиям эквивалентен увеличению порядка хиральности, и, следовательно, учет парного взаимодействия обеспечивает в этом случае существование функции хиральности. Однако эта функция хиральности не является качественно полной, так как в ней отсутствуют компоненты, которые нужно учитывать из-за существования множества различных конформеров, имеющих указанные выше свойства симметрии. Если бы в функции хиральности присутствовали компоненты, обусловленные существованием таких конформаций, то тем самым функция хиральности учитывала бы и возможные отклонения некоторых лигандов от симметрии C_{3v} . Метод Кирквуда учитывает вклады, возникающие в результате нарушения симметрии. Формула Кирквуда приводит к нулевой функции, если отклонения от симметрии отсутствуют. Метод Кирквуда может быть удобен для специальных классов молекул, например, тех, которые представлены на рис. 11, поскольку для таких молекул отклонения от средних конформаций значительны, и могут вносить существенный вклад в наблюдаемое явление. Однако это предположение нуждается в проверке. В общем случае, метод Кирквуда вызывает сомнения, так как, с одной стороны, мы имеем дело с эффектами первого порядка по отношению к отклонениям от средних конформаций, которые объясняются теорией возмущения первого порядка, а с другой стороны,— эффекты нулевого порядка по отношению к такого типа отклонениям могут быть описаны только в рамках теории возмущения второго порядка.

Обобщенная квантово-механическая теория, учитываяющая возмущения второго порядка⁸, подтверждает нашу точку зрения. В этой теории все величины, которые возникают в наших обоих методах, приобретают физический смысл. На этом пути удается провести интересные сравнения с теорией Кирквуда и некоторых других теорий, объясняющих силу оптического вращения для класса производных метана.

В настоящем обзоре мы показали, что многие аспекты явлений хиральности и теорий, объясняющих результаты некоторых псевдоскалярных измерений, имеют алгебраическую природу. В следующем разделе статьи мы обсудим, каким образом практически можно применить наши результаты для обсуждения экспериментальных данных, не привлекая для этой цели методов квантовой химии.

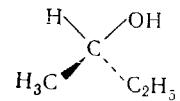


Рис. 11

5. Обсуждение экспериментальных данных

Применим функции хиральности, найденные одним из наших методов, например первым, для полуэмпирического описания силы оптического вращения. Такое приложение нашей теории возможно, так как число различных хиральных молекул значительно больше, чем количество экспериментальных данных, необходимых для определения значений параметров, приписываемых лигандам.

Если качественно полные функции хиральности оказываются слишком сложными для некоторых классов молекул, можно ограничиться подклассами, для которых эти функции имеют более простой вид. Среди этих подклассов существуют такие, которые интересны с точки зрения химии. Напомним, что упрощение вида качественно полной функции хиральности может быть связано с ограничениями, накладываемыми на разбиение лигандов, что приводит в общем случае к обращению в нуль некоторых ее компонент. Следовательно, условия, накладываемые на ассортимент лигандов, формулировка которых сводится к одному из следующих утверждений: «не более, чем некоторое число различных видов лигандов» или «не менее, чем некоторое число лигандов одного вида, например, атомов водорода», приводят к упрощенным формулам для функций хиральности, вид которых может быть легко найден из структуры разбиения. Для подклассов молекул, которые выделяются таким способом, эти функции являются качественно полными.

На рис. 12 приведена качественно полная функция хиральности для производных адамантана, определенная по первому методу. Ограничимся молекулами, разбиения лигандов для которых предшествуют схеме Юнга γ_4 . Это означает, что в молекуле имеется не более двух

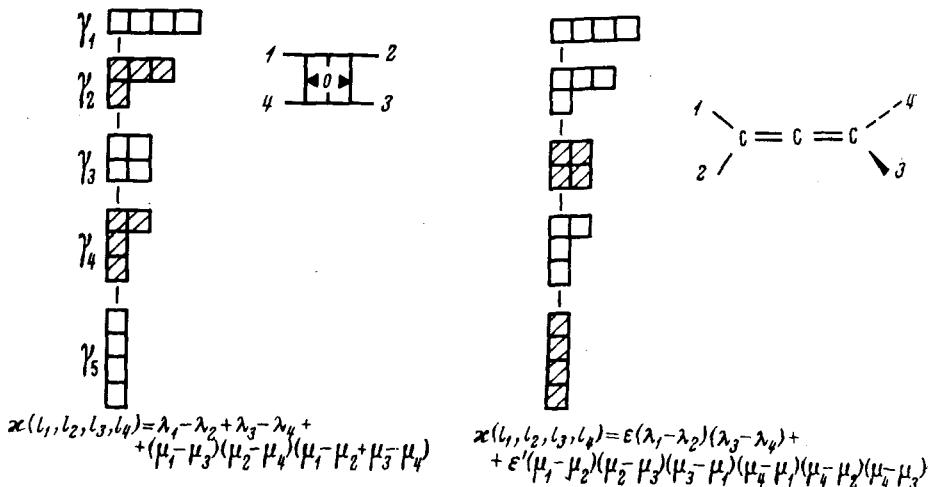


Рис. 12

Рис. 13

разных видов лигандов. Поэтому полином, зависящий от параметров μ , обращается в нуль, и полином от параметров λ является качественно-полным. Иными словами, для этого подкласса молекул выполняется правило квадрантов.

В качестве второго примера рассмотрим снова класс производных аллена (рис. 13). Для молекул, имеющих меньше чем четыре сорта раз-

личных лигандов, функция хиральности зависит только от переменных λ .

Обсудим подробно результаты измерения угла вращения для производных аллена при *D*-линии натрия. Можно ожидать, что даже для производных аллена, которые имеют четыре различных лиганда, достаточно использовать лишь компоненту функции хиральности, зависящую от λ . Действительно, кумулированные двойные связи, по существу, можно рассматривать как скелет, испытывающий влияние лигандов, и не вызывает сомнений, что этот скелет значительно отличается от правильного тетраэдра. Чтобы быть полностью уверенными, что значения λ , определенные из эксперимента, не искажаются в результате пренебрежения μ -компонентой функции хиральности, мы используем при их определении только молекулы с лигандами двух типов.

Чтобы проверить наш метод, нужно иметь различные соединения, число которых больше, чем число видов используемых лигандов. Число $2p$ различных хиральных молекул, которые могут быть сконструированы из заданного числа N различного вида лигандов, вычисляется по формуле

$$p = \frac{1}{8} N(N-1)((N-2)(N+1)+4)$$

Эту формулу можно доказать, используя метод Пойя⁹, который был обобщен нами¹⁰. Очевидно, что p равно числу различных пар энантиомерных молекул. В таблице 1 для некоторых N приведены значения p .

ТАБЛИЦА 1

N	1	2	3	4	5	10
p	0	1	6	21	55	1035

Нам не удалось найти такого количества известных молекул, число которых превосходит число видов лигандов. Поэтому нам пришлось использовать данные по некоторым новым соединениям, которые публикуются позже¹¹. В табл. 2 приведены величины удельного вращения, найденные экспериментально, для соединений, которые использовались при определении значений ϵ и λ , приведенных в табл. 3. Экспериментальные значения углов вращения, приведенные в табл. 2, отличаются от вычисленных только ошибкой округления параметров λ .

ТАБЛИЦА 2

Соединение	Ссылка на литературу	Эксперимент	Расчет	Соединение	Ссылка на литературу	Эксперимент	Расчет
	12	1020	1018		11	149	148
	13	420	421		11	41	41

ТАБЛИЦА 3

$$\begin{array}{ll} \epsilon = 1 & \lambda(C_2H_5) = 11,2 \\ \lambda(H) = 0 & \lambda(C_6H_5) = 31,9 \\ \lambda(CH_3) = 7,2 & \lambda(COOH) = 13,2 \end{array}$$

ТАБЛИЦА 4

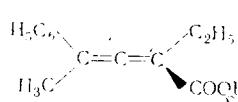
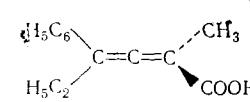
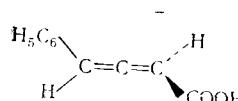
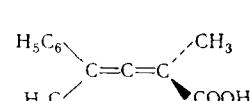
Соединение	Ссылка на литературу	Эксперимент	Расчет	Соединение	Ссылка на литературу	Эксперимент	Расчет
	13	318	326		11	51	49
	13	280	273		11	125	124

ТАБЛИЦА 5

$\lambda(i\text{-Pr}) \approx 16,4$	$\lambda(\alpha\text{-Np}) \approx 50,4$
$\lambda(i\text{-Bu}) \approx 18,2$	$\lambda(n\text{-Pr}) \approx 14,9$
$\lambda(\text{COOEt}) \approx 13,6$	$\lambda(\text{COOMe}) \approx 13,4$
$\lambda(n\text{-Bu}) \approx 18,2$	

Так как значение λ экспериментально определяется с точностью до аддитивной константы, мы выбрали $\lambda(\text{H}) = 0$. Табл. 4, в которой сопоставлены для некоторых производных аллена значения экспериментальных и вычислительных углов, может служить тестом для проверки нашего метода.

Соответствие между экспериментальными и расчетными данными кажется убедительным: из табл. 4 следует, что наш упрощенный метод, учитывающий только λ — полином, вполне удовлетворителен. Поэтому целесообразно определить параметры λ и для других лигандов. В табл. 5 приведены значения параметров для некоторых лигандов, не обсуждавшихся в нашей статье. Отметим, что Брюстер¹⁴ также исследовал оптическое вращение производных аллена на основе параметров, характеризующих лиганды. С экспериментальной точки зрения, а также для проверки метода расчета было бы интересно исследовать и другие классы молекул. Кроме того, после того как показано, что метод пригоден для количественного описания, интересно найти такие соединения, которые не укладываются в предлагаемую теорию. В этом случае потребуется усовершенствование теории, которое даст возможность объяснить влияние на результаты измерения растворителя, водородных связей, искажений скелета и др., которые не учитываются в нашем методе.

В заключение мы хотим подчеркнуть, что значение алгебраической теории, кратко изложенной в настоящем обзоре, состоит не только в том, что она лежит на основе формул, применяемых для количественных оценок, в соответствии с тем или иным методом. Алгебраическую теорию следует скорее оценивать с точки зрения возможности проникновения в сущность явления хиральности в целом, исследования отдельных сторон этого явления и установления связи между ними. Следует отметить также, что ряд вопросов, которые возникли в этой связи, относятся к области чистой математики, и могут привести к интересным аспектам в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. Ruch, A. Schönhofer, I. Ugi*, Theor. Chim. Acta, 7, 420 (1967).
2. *E. Ruch, A. Schönhofer*, Там же, 10, 91 (1968).
3. *E. Ruch*, Theor. Chim. Acta, 11, 183, 462 (1968).
4. *E. Ruch, A. Schönhofer*, Там же, 19, 225 (1970).
5. *A. Young*, Proc. London Math. Soc. (1), 33, 97 (1901).
6. *W. Kauzmann, F. B. Clough, I. Tobias*, Tetrahedron, 13, 57 (1961).
7. *J. K. Kirkwood*, J. Chem. Phys., 5, 479 (1937).
8. *D. Haase, E. Ruch*, Theor. Chim. Acta, 29, 189 (1973).
9. *G. Pólya*, Acta Math., 68, 145 (1937).
10. *E. Ruch, H. Hässelbarth, B. Richter*, Theor. Chim. Acta, 19, 288 (1970).
11. *E. Ruch, W. Runge, G. Kresze*, Angew. Chem., 12, 20 (1973).
12. *J. M. Walbrick, J. M. Wilson, W. M. Jones*, J. Am. Chem. Soc., 90, 2895 (1968).
13. *K. Shingu, S. Hagishita, N. Nakagawa*, Tetrahedron Letters, 1967, 4371.
14. *J. H. Brewster*, Top. Stereochem., 2, 1 (1967).

Институт квантовой химии
Университета Зап. Берлина