

УДК 541.1 + 548.31

## Структурная химия на рубеже веков

П. М. Зоркий

*ПЕТР МАРКОВИЧ ЗОРКИЙ — доктор химических наук, профессор Химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Соросовский профессор. Область научных интересов: кристаллохимия, межмолекулярные взаимодействия, история и методология химии.*

119899 Москва, Ленинские горы, Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова,  
E-mail PMZorky@phys.chem.msu.ru

### Введение

На рубеже тысячелетий в каждой из главных областей естествознания — биологии, физике, химии — произошли и происходят одинаково важные, капитальные, но притом весьма различные метаморфозы. Облик биологии преобразили молекулярная генетика, исследования биологических процессов на молекулярном уровне. Физика достигла колоссальных успехов в технологическом обеспечении электроники, поражает воображение расширение диапазона исследуемых частот и энергий (благодаря синхротрону и лазерной технике). Это пока не привело к пересмотру физических основ и общей картины мироздания, но можно ожидать, что радикальные сдвиги в теоретической физике произойдут в ближайшие годы.

Существенно иной представляется ситуация, сложившаяся в химии. Здесь также несомненно бурно развиваются новые представления (например, их несут в себе супрамолекулярная химия, нанотехнологии, фемтохимия). Фантастическими следует назвать достижения биохимии. Все шире внедряются представления о химическом веществе как о микрогетерогенной среде, и это играет огромную роль в химии материалов. Несомненно огромное значение имеют успехи квантовой химии, однако и классическая механика широко используется при описании и интерпретации химических процессов. И по-прежнему незыблемой основой очень многих разделов химии остаются структурные формулы и стереохимические представления, сложившиеся в конце XIX века.

Основная метаморфоза, которую претерпела химия в XX столетии, заключается в том, что из «экспериментальной науки о веществах и их превращениях» [1] она превратилась в *систему представлений, методов, знаний и теоретических концепций, направленных на изучение атомно-молекулярных систем (АМС)*. При этом основным средством описания, интерпретации, прогноза и использования АМС стала *структура*. Не будет большим преувеличением назвать всю современ-

ную химию структурной. В результате химия встала перед капитальной проблемой: возникла необходимость на новом уровне согласовать классическую физикохимию (термодинамику и кинетику) с быстро прогрессирующими структурными представлениями, со стремительно увеличивающейся в объеме структурной информацией.

Задачи такого рода ставит и решает *методология химии*, являющаяся неотъемлемой частью системы химических наук (и в то же время — частью общей методологии естествознания<sup>1)</sup>). Однако в своем современном состоянии методология химии заметно отстает от реального положения дел, не дает достаточных средств для корректного непротиворечивого изложения химических знаний.

Прежде всего, само понятие «структура» очень часто используется неточно, легковесно и даже вообще не по существу. И в научной, и в учебной литературе нередко приходится встречаться с грубыми ошибками в описаниях структур и использовании структурных данных. В действительности структура — это сложное многоуровневое понятие, существующее в форме ряда весьма различных приближений, и нужно пользоваться им так, чтобы в каждом конкретном случае была ясна сущность и степень достоверности подразумеваемой модели.

Внедрение структурных представлений преобразило многие аспекты деятельности химиков и используемые ими фундаментальные понятия. Радикально видоизменилось, например, содержание таких центральных понятий классической химии, как «химическое вещество» и «химическое соединение» [1]. Изменились смысл и форма двух первооснов, на которых зиждется химия, — *эксперимента и теории* (речь идет о тех экспериментах

<sup>1)</sup> Заметим, что методология химии, как и общая методология естествознания, отнюдь не относится к области философии. Оставляя за философией обширное поле интеллектуальной (но не научной) деятельности, обсуждение методологических проблем науки желательно поручить ученым, а методологические проблемы химии — химикам-профессионалам.

и теоретических концепциях, которые доминируют в современной химии). В частности это связано с быстрым развитием компьютерного моделирования, что привело к появлению нового типа научной гипотезы.

Задачи настоящей статьи — диктуемое временем уточнение понятия структуры и анализ вытекающих из этого следствий, меняющих облик многих разделов химической науки. По-видимому, химия (в целом) никогда не страдала от недостатка фактического материала и постоянно не успевала своевременно раскладывать этот материал по многократно менявшейся системе «полочек». Похоже, пришло время в очередной раз «перетасовать» химические факты в соответствии с их структурной корректностью и значимостью.

### Эксперимент в современной структурной химии

Еще в XIX веке корифеи химии указывали на сложное соотношение между понятиями «эксперимент» и «факт», а также на относительно малую значимость «фактов» как таковых («.....факт сам по себе ничего не значит. Важна интерпретация.» — Д.И. Менделеев; «.....факт без теории — не наука.» — А.М. Бутлеров). К этому следует добавить, что любой «факт» можно зафиксировать (сформулировать), только опираясь на определенные теоретические (модельные) представления. Следовательно, если меняются теоретические воззрения, меняются и «факты», которые, таким образом, оказываются вписанными в постулируемую систему научных взглядов<sup>2)</sup>.

Однако, в середине XX века учебники химии (неорганической, органической, аналитической) чаще всего представляли собой увесистые тома или даже многотомные издания, содержащие огромное множество «экспериментальных фактов», которые следовало запомнить или хотя бы иметь в виду. Большая часть этих сведений была получена простыми очевидными способами и казалась весьма надежной. Но впоследствии очень многое оказалось неверным или неточным или неправильно истолкованным.

Тем временем мало-помалу стала меняться, причем во многих отношениях, та масса зафиксированного в научной литературе материала, который принято называть «опытными данными», «результатами экспериментальных исследований» и т.п. Этот процесс был обусловлен рядом факторов, из которых первым стало многократное увеличение числа научных работников. Стало воз-

<sup>2)</sup> В идеале всякая частная (относящаяся к определенной области естествознания) система теоретических представлений должна быть строгим следствием фундаментальных законов природы. Однако, как правило (особенно в химии), такая идеальная ситуация недостижима. К тому же совокупность фундаментальных законов, т.е. аксиом, не вытекающих из более общих утверждений, тоже эволюционирует.

можным накопление огромных массивов *однообразной информации* для широкого круга химических соединений (диэлектрические постоянные, магнитная восприимчивость, дипольные моменты, термохимические данные и многое другое). Наряду с толстыми учебниками появились очень толстые справочники.

Далее информация такого рода разрослась настолько, что перестала уместиться уже и в справочники; к тому же пользоваться такими изданиями стало дорого и неудобно. В последние три-четыре десятилетия XX века однообразная информация стала оседать в компьютерных базах данных (их называют также «банками»). Пожалуй, наиболее грандиозное сооружение такого рода — Кембриджская база структурных данных (Cambridge Structural Database, CSD) [2], в настоящее время содержащая сведения о примерно 230 тыс. рентгеноструктурных и нейтронографических исследований органических и координационных соединений

(<http://www.ccdc.cam.ac.uk/prods/csd/csd.html>). Быстро увеличивается в объеме и приобретает все большее значение Брукхейвенский банк, аккумулирующий результаты кристаллографического изучения белков и других биополимеров (начиная с 1998 г., этот банк является частью CSD).

Потоки фактической информации, пополняющей компьютерные банки, в основном поступают от экспериментаторов, освоивших дорогое и весьма совершенное фирменное оборудование (бурный расцвет так называемых «физических методов исследования»). Если говорить о структурных данных, то здесь основными источниками информации стали инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния, спектры ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса, дифракционные методы (рентгеноструктурный анализ и нейтронография). Объем сведений, полученных с помощью названных методов в последние три—четыре десятилетия XX века, в тысячи раз превысил объем опытных данных, накопленных за предыдущие три века существования научной химии. При этом разрабатываемые в настоящее время новые экспериментальные методики (например, использование синхротронного излучения в рентгеноструктурном анализе) открывают фантастические возможности не только для ускоренного накопления информации, но и для ее полной перепроверки и уточнения, осуществляемого за очень короткие сроки<sup>3)</sup>.

Разумеется, развитие мощных физических методов, реализуемых с помощью фирменной аппаратуры, и существование компьютерных банков данных открывает новые великолепные возможности перед современной химией. Надо, однако,

<sup>3)</sup> Здесь имеется в виду сочетание физического метода исследования с автоматизированным параллельным синтезом (сразу многих родственных соединений), что позволит периодически обновлять базу данных в соответствии с новыми требованиями и стандартами.

сказать и о негативных последствиях этих достижений. Создание ультрасовершенных приборов и комплексов программ для стандартизированной обработки экспериментальных данных заметно снизило творческий потенциал работающих на этих приборах исследователей<sup>4)</sup>, точнее, ту часть этого потенциала, которая могла бы и должна была бы направляться на осмысление получаемых результатов, нешаблонную оценку их значимости и соотнесение новых данных с актуальными проблемами химии. Стандартизация способов обработки и представления данных, принятая в компьютерных банках, поддерживаемая научными журналами, устанавливаемая научными сообществами как общепринятая норма, нередко приводит к тому, что исследователи осуществляют не тот эксперимент, который задуман (ими или их руководителями) и определяется поставленной научной задачей, а тот, который нужно выполнить, чтобы хорошо смотреться на конференции, без проблем опубликовать результаты и заложить их в банк.

При более общем взгляде на этот вопрос можно подразделить используемые физические методы на широко распространенные (общепринятые), например, ИК- и ЯМР-спектроскопия, редкие, но также достаточно известные, например, газовая электронография, методы, представляющие собой нестандартное использование стандартного оборудования, например, прецизионный рентгеноструктурный анализ, и уникальные методы<sup>5)</sup>. В настоящее время работы, в которых используются уникальные методы, встречаются крайне редко. Почти не находится желающих идти непроторенными путями при наличии удобных, хорошо оборудованных магистралей, к тому же с риском не добиться успеха. Немаловажно и то, что в этом случае могут возникнуть проблемы с финансированием. Вместе с тем, если уникальный замысел оправдывает себя, при современном развитии коммуникаций метод быстро перемещается в разряд более или менее распространенных, если же нет, — забывается, и говорить о нем нет смысла. Поэтому затруднительно даже привести подходящий пример уникального метода. (Фемтосекундная спектроскопия [3] уже приобрела определенное распространение и в ближайшее время станет, если не общепринятой, то достаточно часто используемой.)

<sup>4)</sup> К сожалению, очень часто фирменный прибор и реализованный в нем физический метод остаются для научного работника (пользователя) «черным ящиком», который при нажатии соответствующих кнопок выдает требуемую информацию, но как он это делает, остается неизвестным.

<sup>5)</sup> Заметим, что аналогичная классификация (с вытекающими отсюда следствиями) возможна не только для инструментальных физических методов, но и для систематики типов исследований, встречающихся в химии (и вообще — в естествознании).

Аналогично приведенной классификации физических методов исследования (по степени их распространенности) можно классифицировать экспериментальные химические исследования, в том числе проводимые с применением физических методов. Здесь также можно говорить о работах стандартных, более редких, неординарных исследованиях и об уникальных экспериментах, причем уникальность вовсе не обязательно обусловлена использованием уникального физического метода. В химии XVIII и XIX веков почти все успешные эксперименты (или, по крайней мере, большая часть таких экспериментов) были уникальными. В XX веке сформировался и достиг колоссального размаха стандартный химический эксперимент — производство однообразной информации. Мы уже говорили о высокой ценности опытных данных такого рода. Но вместе с тем, особую, часто выдающуюся и решающую роль играли уникальные эксперименты. Выходя за рамки структурной химии, в качестве примеров укажем радиохимические исследования М. Склодовской-Кюри, определение химической структуры хлорофилла (Р.М. Вильштеттер) и его синтез (Р.Б. Вудворд), изучение биоэнергетики клетки (П. Митчел). В XXI веке, надо думать, сохранится особая значимость, особое место нетривиального, нестандартного опыта, который М. Борн назвал «главным источником знания». Примечательно, что эти слова принадлежат не экспериментатору, а теоретику.

### Компьютерное моделирование

Важнейший аспект современной химии заключается в том, что наряду с приборными (инструментальными) физическими методами все большее место в ней занимает компьютерное моделирование. Это словосочетание в последние годы звучит все чаще. Но смысл его, похоже, не вполне ясно очерчен.

Первоначально (около тридцати лет назад) термин «компьютерное моделирование» чаще всего соотносился с понятием численного (осуществляемого на ЭВМ) эксперимента [5]. Однако в то время уже были широко распространены квантовохимические расчеты и некоторые другие громоздкие вычислительные задачи. Постепенно граница между расчетами такого типа и собственно компьютерными экспериментами стала размываться. Действительно, и в том, и в другом случае при правильной постановке исследования расчет приводит к получению новой информации, причем вычисления отнюдь не сводятся к обработке результатов экспериментальных измерений.

В настоящее время компьютерное моделирование как метод исследования находит широкое применение отнюдь не только в химии. Применительно к весьма разнообразным разделам естествознания (и даже не только естествознания) к области компьютерного моделирования можно отнести следующие задачи:

I. Расчетное воссоздание (восстановление, построение) какой-либо системы и/или ее свойств.

II. Расчетное воспроизведение какого-либо процесса (*компьютерный эксперимент*).

III. Выявление и описание функциональных зависимостей (корреляций).

Это *моделирование*, потому что всегда используется некоторая *модель* (приближение). Оно *компьютерное*, поскольку требуется значительный объем вычислений.

Если теперь обратиться к химии, то конкретное содержание перечисленных задач можно представить следующим образом:

I. 1. Расчеты строения и спектров молекул и других атомно-молекулярных систем на основе квантовой химии и теоретической молекулярной спектроскопии.

2. Построение потенциальных поверхностей.

3. Расчеты на основе метода «молекулярной механики».

II. 1. Молекулярная динамика.

2. Метод Монте-Карло (строение, динамика и свойства жидкостей, растворов, твердых тел; поверхностные явления, абсорбция).

3. Моделирование химических реакций и химических равновесий, макрокинетические процессы.

III. Установление корреляций «структура—свойство», проблемы материаловедения.

Заметим, что исследования, относящиеся к важнейшему для химии пункту II.3, пока не увенчались большими успехами. Осуществить компьютерное моделирование химических процессов удалось лишь в некоторых простых случаях. Об уверенном предсказании хода химического превращения для мало-мальски сложных систем говорить пока не приходится. Вообще, компьютерное воспроизведение процессов, происходящих в атомно-молекулярных системах, обладающее многими признаками эксперимента, в настоящее время не дает (если не говорить о простейших модельных ситуациях) результатов, которые по их достоверности можно было бы приравнять к экспериментальным. Возникает методологическая проблема: какое место в системе научных достижений следует отвести сведениям, получаемым путем компьютерного экспериментирования (и другими видами компьютерного моделирования)?

Возможно, правильный ответ на этот вопрос состоит в следующем. Коль скоро мы не можем принимать результаты компьютерного моделирования за абсолютную научную истину без дополнительной истинно экспериментальной проверки, их следует считать *гипотезами*. Однако здесь мы имеем дело с гипотезами принципиально нового, ранее неизвестного типа. Если до появления компьютерного моделирования гипотеза всегда пред-

ставляла собой догадку (более или менее интуитивную), то с возникновением этого метода научного исследования мы получаем совершенно новый инструмент — гипотезу, которую объективно формирует компьютер (разумеется, на основе заданных исходных моделей и их параметров). Таким образом, в арсенале химии (и других разделов естествознания) появляются «объективные» гипотезы<sup>6)</sup>, против которых, возможно, не возражал бы и Ньютон, сказавший, как известно: «Гипотез не измышляю».

Примечательно, что компьютерное моделирование почти неизбежно, почти всегда придает описанию рассматриваемой системы структурный оттенок, либо описание оказывается полностью структурным. Это закономерно: структурные представления все шире и глубже внедряются в химию, новейшие достижения химиков очень часто связаны с изучением именно структурных аспектов явлений. Многочисленные примеры такого рода можно найти в биохимии и смыкающейся с ней молекулярной биологии (функционирование белков и полинуклеотидов, иммунологические реакции). Другой пример: достижения фемтосекундной спектроскопии, которая позволяет детально и наглядно описать изменение структуры, происходящее в ходе химической реакции.

### Круг объектов современной (структурной) химии

Весьма существенное (и, к сожалению, пока недостаточно осознанное химическим сообществом) обстоятельство заключается в том, что современная химия имеет дело отнюдь не только с химическими веществами и другими гомогенными фазами, например с растворами, но и с обширным кругом принципиально иных атомно-молекулярных систем. Именно это обстоятельство побуждает пересмотреть традиционное определение химии, о чем было сказано в начале статьи.

На первый план выдвинулось изучение таких объектов, как ДНК, РНК, белки, которые функционируют не в качестве вещества, а виде отдельных молекул<sup>7)</sup>. К химическим процессам, реализующимся в биологических системах [6], неприменимы принципы классической термодинамики. Быстро растет интерес к супрамолекулярным системам [7]. Отдельный и очень важный круг АМС пред-

<sup>6)</sup> Эти гипотезы противостоят весьма широко распространенному жанру «безответственных гипотез»; в наукообразных исследованиях безответственные гипотезы выдвигаются на всякий случай (если повезет, можно будет бороться за приоритет).

<sup>7)</sup> *Молекулярная биология* (этот термин возник в 30-х годах XX века), в рамках которой осуществляется изучение названных биополимеров, фактически является частью химии (естественным продолжением развития биохимии). в значительной мере химическими оказываются и такие недавно возникшие разделы современной науки как *молекулярная иммунология*, *молекулярная медицина* и *молекулярная фармакология*.

ставляют собой системы, возникающие на поверхности, на границах раздела фаз. Примером таких систем являются модифицированные поверхности графита, силикагеля и других носителей, несущие на себе «привитые» (химически связанные) молекулы модификатора [8]. Самостоятельная область химических знаний, имеющая дело со специфическими АМС, — коллоидная химия [9].

Следует отметить, что структура все в большей мере становится не только средством интерпретации поведения самых различных АМС, но и средством их идентификации, главным признаком, используемым при инвентаризации многообразия АМС.

Добавим к этому еще одно немаловажное обстоятельство, существенно влияющее на дефиницию химии и формулировку ее задач: многие химические вещества, которые априори считались (и чаще всего до сих пор считаются) гомогенными, в действительности представляют собой *микрорегетерогенные фазы*. Например, в молекулярных жидкостях молекулы часто объединены в *агломераты* — ансамбли, в пределах которых молекулы взаимодействуют сильнее, т.е. связаны прочнее, чем молекулы, относящиеся к разным агломератам. В частном случае молекулы в агломератах соединены водородными связями — тогда агломераты называются Н-ассоциатами. Агломераты (конечные и бесконечные), как правило, наблюдаются и в органических кристаллах [10]. Однако в кристаллическом веществе агломераты расположены закономерно, упорядочено, и их существование не порождает микрорегетерогенности. В расплаве или растворе органического соединения микрорегетерогенность обусловлена существованием более или менее стабильных или нестабильных, хаотически дрейфующих относительно друг друга агломератов. Эти агломераты представляют собой фрагменты молекулярных цепей, лент, стержней, слоев, имеющих вполне определенное строение и, по-видимому, чаще всего воспроизводящих те или иные элементы структуры кристалла, но различные по размерам, т.е. по числу содержащихся в них молекул. Такая структура жидкого вещества несомненно влияет на его свойства, например, на фармакокинетические параметры, предопределяющие лечебное действие лекарств, растворенных в физиологических жидкостях [11].

Таким образом, структура раствора (или расплава), вообще говоря, зависит от структуры кристалла, из которого этот раствор (или расплав) образовался. Известны примеры существенных различий растворов, полученных из разных полиморфных модификаций или из кристаллов родственных химических веществ [11]. Это явление можно назвать *структурной памятью жидкой фазы*. Естественно, можно говорить и о *структурной памяти кристалла*, полученного из определенного раствора (или расплава).

Микрорегетерогенность и особенности строения реальных конденсированных фаз — актуальная

проблема, относящаяся не только к жидкостям, но и к реальным кристаллам, разнообразие и специфичность дефектов, обнаруживаемых в реальных кристаллах [12] в точном соответствии с их морфогенезом, дает возможность обсуждать правомерность такого понятия как полиморфизм реального кристаллического вещества.

### Что такое «структура»?

Обычно речь идет об атомно-молекулярной структуре, хотя в некоторых случаях не в явном виде. Если вещество моделируется непрерывным пространственным распределением электронной плотности с вкрапленными в него атомными ядрами, атомы как таковые отсутствуют и нужно предпринимать специальные усилия, чтобы их выделить. Впрочем, для многих целей это уже и необязательно. Но нынешняя химия, первоосновы которой в последние два века (со времени Дальтона) остаются незыблемыми, не может обойтись без атомов и стремится их выделить даже в непрерывных распределениях электронной плотности  $\rho(r)$ . Такую возможность дает топологический градиентный анализ Бейдера [13]. Этот подход позволяет также физически интерпретировать валентные штрихи (черточки) в структурных формулах: им соответствуют линии связи — градиентные траектории, соединяющие критические точки в распределениях  $\rho(r)$ .

Ниже мы будем говорить только об атомно-молекулярных структурах, полагая, что к ним можно свести и непрерывные ядерно-электронные системы.

Структура — это всегда *модель*, это всегда некое *приближение*. Стоит отметить, что если в английском языке для понятия «приближение» есть два термина: approach и approximation, то в русском для этого существует лишь одно слово — «приближение», но от этого оно не теряет своих двух смыслов: все равно оно остается, с одной стороны, приближением в смысле approach и с другой — приближением в смысле approximation. Структура есть приближение в обоих значениях этого слова.

Чаще всего и подробнее всего рассматривается структура молекул и кристаллов, но чрезвычайно важна для химии и структура других конденсированных фаз, а также прочих образований, которые не являются молекулами (например, ассоциатов и кластеров).

К представлениям о структуре и к точному знанию структуры различных атомно-молекулярных систем химия шла двумя дорогами. Первая из них была проложена в XIX веке усилиями создателей классической теории химического строения: Берцелиус, Дюма, Лоран, Жерар заложили фундамент, на котором Кекуле, Купер, Бутлеров построили аппарат структурных формул органических молекул, затем Вернер распространил эти представления на неорганические вещества.

Структурные формулы (ценнейшее достояние химии!) явились эмпирическим обобщением, они были результатом анализа многообразия и свойств химических соединений, иногда — гениальной догадкой. Очень долгое время, приблизительно до середины XX века, структурные формулы устанавливались косвенно, по данным о химических свойствах соединений. Правда, к тому времени были уже отработаны достаточно надежные стандартные приемы, которые во многих случаях позволяли уверенно судить о структурной формуле исследуемого соединения, полученного в результате определенной последовательности стадий. После того, как Вант-Гофф, Ле Бель, Байер, Фишер заложили основы стереохимии (тетраэдрическая координация углерода, стереоизомерия, *цис-транс*-изомерия), структурные формулы приобрели пространственный смысл, появилось представление о хиральности. Однако и особенности пространственной структуры определялись косвенными, неоднозначными методами. Так, например, оптическая активность (вращение плоскости поляризации света) однозначно свидетельствовала о наличии хиральности, но о конкретной реализации оптически активной структуры приходилось догадываться — хиральными могли быть разные пространственные структуры (конформеры). И только в XX веке открывается вторая дорога — появляется возможность объективно, путем инструментальных физических методов устанавливать структуру исследуемого вещества, в частности структурную формулу, если вещество состоит из молекул; при этом нет необходимости знать, каким путем было получено вещество.

Для дальнейшего изложения нужно уточнить некоторые исходные пункты нашего анализа. Важно иметь в виду, что структура может представлять собой *топологический объект*, например граф, вершины которого соответствуют атомам, а ребра — химическим связям (в этом случае конкретные геометрические характеристики не имеют значения)<sup>8)</sup>, или же структура может представлять собой *геометрическую фигуру* (тогда необходимо охарактеризовать ее с помощью достаточного числа геометрических параметров). Кроме того,

<sup>8)</sup> Понятие «топологический», часто используемое в структурной химии, по своему смыслу отличается от одноименного понятия в математике. В структурной химии *топологическим типом* (или *стереотипом*) называется устойчивый привычный геометрический образ (например, октаэдр, тетраэдр, квадрат и т.п.) без учета конкретных численных значений характеризующих его параметров, но с учетом качественных особенностей типа «плоский—неплоский» и т.п. Поэтому молекула  $\text{AX}_4$  с плоским квадратным строением и молекула того же состава, имеющая вид тетраэдра, — это совершенно разные топологические образы в структурной химии. Однако граф у этих молекул одинаков, и согласно математической топологии они представляют собой один и тот же объект.

модель структуры может быть неподвижной (статичной) или подвижной (динамической).

В большинстве случаев химик удовлетворяется статическим топологическим образом структуры — стереотипом, иногда дополняя его одной—двумя геометрическими характеристиками (например, молекула бифенила в газовой фазе неплоская, угол между плоскостями фенильных колец близок к  $120^\circ$ ; молекула  $\text{NH}_3$  — пирамидальная, валентный угол  $\text{NHN}$  равен  $107^\circ$ , а ион  $\text{CO}_3^{2-}$  — плоский, валентный угол  $\text{OCO}$   $120^\circ$ ). При этом чаще всего химик не особенно интересуется источником стереохимической информации. Точный и полный геометрический образ структуры дают лишь дифракционные методы — рентгеноструктурный анализ и нейтронография кристаллов, а также в случае не слишком сложных молекул — газовая электронография. Наиболее универсальный и доступный метод определения структуры как простых, так и сложных объектов (и даже очень сложных, таких как белки и полинуклеотиды) — это рентгеноструктурный анализ монокристаллов.

Результаты рентгеноструктурного исследования в принципе позволяют практически однозначно построить модель структуры кристаллического вещества (а в случае молекулярного кристалла и модель молекул, образующих это вещество), причем такое моделирование может быть осуществлено на разных уровнях. Важнейшие уровни моделирования, к которым прибегают авторы рентгеноструктурных исследований и потребители рентгеноструктурных данных таковы:

***r*-модель**, в которой каждый атом представлен точкой с известными координатами;

***r'*-модель**, представляющая собой результат первичной трактовки *r*-модели; чаще всего такая модель — это не только геометрическая фигура, но и граф, ребра которого являются химическими связями, или шаровая упаковка, которая строится с использованием кристаллохимических атомных радиусов;

***r,U*-модель**, в которой каждый атом представлен «тепловым эллипсоидом»; параметры и ориентация этого эллипсоида в гармоническом приближении характеризуют колебательное тепловое движение атома;

***r,ρ*-модель**, представляющая собой континуальное пространственное распределение электронной плотности  $\rho(x,y,z)$ , в которое вкраплены атомные ядра;

***r,δρ*-модель**, где  $\delta\rho = \rho - \rho_0$  — деформационная электронная плотность, представляющая собой разность распределения  $\rho(x,y,z)$  и функции  $\rho_0$ , описывающей распределение электронной плотности сферически симметричных (т.е. не взаимодействующих) атомов, расположенных (имеется в виду расположение ядер) так же, как и атомные ядра в рассматриваемой структуре.

Первые три из перечисленных моделей строятся на основе данных стандартного рентгеноструктурного метода; для построения  $r, \rho$ - и  $r, \delta\rho$ -моделей необходимо провести *прецизионный рентгеноструктурный анализ*, в ходе которого (в отличие от стандартного рентгеноструктурного анализа) уточняются параметры, характеризующие функции атомного рассеяния рентгеновских лучей. Таким образом учитывается состояние атомов в конкретном исследуемом химическом соединении и появляется возможность корректно построить функции  $\rho(x, y, z)$  и  $\delta\rho(x, y, z)$  [14].

Важно отметить, что рентгеноструктурный анализ фактически является единственным универсальным экспериментальным методом, в котором образ структуры возникает объективно — без использования каких-либо априорных суждений о строении исследуемого вещества (во многих случаях можно даже обойтись без брутто-формулы)<sup>9)</sup>. При этом, если эксперимент проведен основательно, все необходимые исходные данные, позволяющие построить любую из перечисленных моделей, получаются одновременно. В этом случае структурная формула молекулы (или «структурная формула» бесконечной кристаллической постройки) устанавливается на основе модели более высокого уровня: а) по межатомным расстояниям, если используется  $r$ -модель; б) по непрерывному распределению электронной плотности  $\rho(x, y, z)$ , дополненному градиентным анализом (по Бейдеру); в) с помощью функции деформационной электронной плотности  $\delta\rho(x, y, z)$ . Во всех остальных экспериментальных исследованиях, направленных на изучение структуры, в качестве исходной информации используется уже установленная (на основании косвенных данных) или предполагаемая модель химического строения, которую нужно подтвердить или опровергнуть. То же самое можно сказать и о расчетно-теоретических исследованиях структуры, осуществляемых с помощью квантово-химических методов. Ясно, что в принципе можно получить любую из перечисленных моделей (а также модели иного типа) не только с помощью рентгеноструктурного анализа, но пока это не удается.

До сих пор мы фактически говорили о структуре лишь двух типов атомно-молекулярных систем — молекул и кристаллов. Однако для современной химии кроме того первостепенное значение имеет структура многих других АМС, о которых говорилось выше. Попытка рассмотреть с единых позиций основные подходы к описанию и моделированию структуры разнообразных атомно-молекулярных объектов (молекул, кристаллов, квазикристаллов, жидких кристаллов, жидкостей) была предпринята в работах [15, 16].

<sup>9)</sup> Последнее не относится, однако, к рентгеноструктурному анализу белков, полинуклеотидов и их комплексов, который в настоящее время неосуществим без знания первичной структуры (последовательности аминокислот или азотистых оснований).

В случае жидкостей<sup>10)</sup> специфика АМС, подлежащей описанию, имеет две принципиально важные особенности: а) отсутствие дальнего порядка (нет периодичности, нет и того аperiodического дальнего порядка, который свойственен квазикристаллам [16]); б) структура жидкости постоянно меняется во времени и это изменение отнюдь не является периодическим.

Очень часто, говоря о структуре однокомпонентной жидкости или жидкого раствора, обсуждают лишь наличие и строение тех или иных фрагментов (отдельных молекул, димеров, гидратированных или сольватированных ионов и т.п.), т.е. рассматривают элементы локальной структуры. При обработке данных дифракционных экспериментов или компьютерного моделирования обычно ограничиваются построением функций радиального распределения, что представляет некоторый интерес лишь для простых (атомных) жидкостей. Для жидкостей, состоящих из многоатомных молекул, функции радиального распределения неинформативны; впрочем, если молекулы высокосимметричны (как в случае бензола), полезные сведения о локальной структуре дает радиально-угловая корреляционная функция. При этом, однако, не удается получить сколько-нибудь надежных сведений о тотальной структуре жидкой фазы, точнее, о ее достаточно протяженном в трех измерениях объеме (с линейными размерами порядка 10—100 нм).

Надо сказать, что жидкости (и тем более жидкие растворы) в отношении их полного, всестороннего структурного описания представляют собой объекты чрезвычайной сложности, намного более сложные, чем другие конденсированные фазы. Причина этого состоит не в отсутствии подходящего экспериментального метода, как иногда считают, а в самой природе жидкого состояния. Описание такой системы в ее динамике настолько затруднительно само по себе, что пока не приходится и думать об адекватном этой задаче экспериментальном методе. И единственным способом получения подобной информации в настоящее время оказывается компьютерное моделирование (в частности, метод молекулярной динамики).

Естественным заключением настоящей статьи должна была бы стать развернутая картина перспектив развития структурной химии — несомненно обширных и блестящих. Однако именно ввиду обширности и обилия активно развивающихся и в принципе возможных областей структурных исследований дать такую картину затруднительно. К тому же темпы развития структурных представлений настолько стремительны, что в самое ближайшее время возможны повороты, пока совершенно неочевидные. Нетрудно, разумеется, сказать об очевидных тенденциях (развитие экспериментальных методов и компьютерной техники,

<sup>10)</sup> Структурные аспекты жидкокристаллического состояния рассмотрены в работе [17]; в настоящей статье мы не будем на них останавливаться.

повышение точности и расширение диапазона измерений). Избегая банальностей, рискнем все же сделать некоторые нетривиальные прогнозы (не обозначенные в явном виде, например, в капитальном сборнике обзоров [18]).

Во-первых, в структурных исследованиях (и экспериментальных, и теоретических) относительно простых объектов следует ожидать существенного увеличения роли динамических моделей, учитывающих ангармонизм. В частности, вряд ли удастся достаточно глубоко понять структуру жидкости, ограничиваясь анализом статичных мгновенных структур.

Во-вторых, в исследовании сложных систем скорее всего в самое ближайшее время произойдет ошеломительный взлет, что приведет к обстоятельному изучению структур таких объектов, как рибосомы (не отдельных рибосомных белков, а целых рибосом — органов живых клеток, осуществляющих биосинтез белков). Естественно, это откроет новый этап в развитии молекулярной биологии.

В-третьих, надо думать, что, несмотря на очевидную инерцию и консерватизм химического образования (и школьного, и высшего) структурные представления найдут адекватное отражение в изложении основ химии, что приведет к существенному видоизменению химического менталитета.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зоркий П.М. Критический взгляд на основные понятия химии. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 1996, т. XL, № 3, с. 5.
2. Молекулярные структуры: прецизионные методы исследования. Пер. с англ. Под ред. А. Доменикано, И. Харгиттаи. М.: Мир, 1997, 671 с.
3. Саркисов О.М., Уманский С.Я. Фемтохимия. Успехи химии, 2001, т. 70, № 6 (в печати).
4. Борн М. Физика в жизни моего поколения. М.: Наука, 1963, с. 138.
5. Метод молекулярной динамики в физической химии. Сб. статей. Под ред. Ю.К. Товбина. М.: Наука, 1996, 336 с.
6. Кнорре Д.Г., Мызина С.Д. Биологическая химия. М.: Высшая школа, 2000, 479 с.
7. Зоркий П.М., Лубнина И.Е. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы. Вестн. МГУ, сер. 2 химия, 1999, т. 40, № 5, с. 300.
8. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю. Химия привитых поверхностных соединений как часть науки о поверхности. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1996, т. XL, № 3, с. 65.
9. Сумм Б.Д. Основные концепции коллоидной химии. Там же, 1996, т. XL, № 3, с. 57.
10. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. Ординарная органическая кристаллохимия. Интерпретация наиболее вероятных гомомолекулярных структур. Ж. структ. химии, 1998, т. 39, № 1, с. 126.
11. Zorkii P.M. Intermolecular interactions and arrangements of molecules in organic crystals. Abstracts of XVI Helsinki University Congress on Drug Research. June 7—8, 2001. Helsinki, Finland.
12. Иванова Т.И., Франк-Каменецкая Т.В. Применение вероятностно-статистической модели нерегулярных смешанослойных структур к описанию реального строения химически неоднородных монокристаллов. Ж. структ. химии, 2001, т. 42, № 1, с. 151.
13. Bader R.F.W. Atoms in Molecules — a Quantum Theory, Oxford Univ. Press, 1990.
14. Tsirelson V.G., Ozerov R.P. Electron density and bonding in crystals. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1996.
15. Зоркий П.М., Ланшина Л.В., Кораблева Е.Ю. Понятие структуры в современной химии. I. Уровни и аспекты моделирования и описания. Ж. структ. химии, 1994, т. 35, № 2, с. 121.
16. Зоркий П.М. Понятие структуры в современной химии. II. Структурное многообразие конденсированных фаз. Обобщенная кристаллохимия. Там же, 1994, т. 35, № 3, с. 99.
17. Зоркий П.М., Тимофеева Т.В., Полищук А.П. Структурные исследования жидких кристаллов. Успехи химии, 1989, т. 58, № 12, с. 1971.
18. Murrel J.N. Bonding and the Theory of Atoms and Molecules. In: The New Chemistry. Ed. by Nina Hall. Cambridge University Press, 2000.