

УДК 541.1

**КАРБОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БОРОВОДОРОДОВ C_{1v} И C_{5v} :
ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ
И СХЕМА РАСЧЕТА СВОЙСТВ C_{5v} НА ОСНОВЕ ЧИСЕЛ ТРЕУГОЛЬНИКА ПАСКАЛЯ****В.М. Смоляков, Д.В. Соколов, Д.Ю. Нилов, В.В. Гребешков***Тверской государственный университет*
E-mail: smolyakov@inbox.ru*Статья поступила 13 апреля 2012 г.*

Методами комбинаторного анализа решена задача определения числа и вида X-замещенных (X, XY, ... — некоторые заместители) карбометаллических производных борводородов $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11}) C_{1v}$ и $(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11}) C_{5v}$ (по вершинам) на основе теоремы Д. Пойа. Установлены формулы симметрии Z и производящие функции числа хиральных и ахиральных стереоизомеров замещения. Найдены распределения изомеров по семействам (в зависимости от вида и числа заместителей) и в зависимости от числа *m* мест возможного замещения. Идентифицированы моно-, ди- и три-X-замещенные (X = CH₃, F, ...) изомеры $(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11}) C_{5v}$. На основе разбиения простых (*n*) и треугольных чисел (K_3) треугольника Паскаля получены аддитивные схемы, учитывающие валентные и парные невалентные взаимодействия атомов в каркасе полиэдра и содержащие 2, 6 и 23 параметра для расчета свойств X-замещенных борводорода $(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11}) C_{5v}$.

Ключевые слова: цикловой индекс, производящие функции, хиральные и ахиральные изомеры замещения, аддитивные схемы, борводороды, парные и кратные невалентные взаимодействия, молекулярный граф, многоугольные числа, треугольник Паскаля.

Определение физико-химических характеристик соединений требует точных сведений о числе и форме теоретически возможных изомеров гомологических рядов. Для сложных молекул определение формы всех возможных структурных и стереоизомеров без специальных алгоритмов становится сложной задачей.

Цель статьи — провести комбинаторное изучение изомерии замещения [1] полиэдрических карбометаллических производных борводородов C_{1v} и C_{5v} , сформировать гомологический ряд изомеров X-замещенных $(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11}) C_{5v}$ и получить расчетную схему оценки физико-химических свойств $P(\Delta_f H^0, S_f^0, \dots)$.

**ОБЩАЯ СХЕМА ВЫВОДА ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ПОЛИЭДРОВ НА ПРИМЕРЕ
КАРБОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДНОГО БОРОВОДОРОДОВ $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11}) C_{1v}$**

Полиэдрические карбометаллические производные борводородов — специальный класс соединений бора. Стереохимическая особенность этих борводородов состоит в том, что они содержат атомы углерода с координационными числами 4, 5 и 6. Вывод изомеров замещения по вершинам полиэдра (или молекулы) может быть дан на основе теории перечисления Пойа. В этой теории группа симметрии *G* полиэдра предполагается известной. Основой для перечисления изомеров замещения является представление о группах симметрии моделей исходной моле-

кулы (полиэдра или молекулярного графа). При последовательном выполнении всех возможных операций происходит обмен мест возможного замещения по вершинам полиэдра. Эти обмены образуют циклы, что записывается при помощи символов вида $f_l^\alpha, f_m^\beta, \dots$, где α, β, \dots — число циклов, образующихся при выполнении данной операции симметрии; l, m, \dots — порядок цикла, т.е. число вершин полиэдра, участвующих в циклическом обмене.

Постулат 1. Если геометрической модели соответствует K_i однотипных (нетождественных) операций симметрии i , то цикловой индекс группы (или формула симметрии) всех операций симметрии полиэдра может быть представлен в виде [1, 2]

$$Z_1(G) = \sum_i \frac{1}{K_i} \times \sum_g K_g f_l^\alpha(g) f_m^\beta(g) \dots, \quad (1)$$

где K_i — порядок группы; K_g — число g -х однотипных операций. С помощью циклического индекса соответствующей группы перестановок можно перейти от комбинаторного подсчета числа всех конфигураций к подсчету их классов эквивалентности. С использованием подстановок вида

$$f_l^\alpha = (h^l + x^l + y^l + \dots)^\alpha, \quad f_m^\beta = (h^m + x^m + y^m + \dots)^\beta, \dots \quad (2)$$

формула (1) преобразуется в производящую функцию

$$h^v + Ah^{v-1}x + Bh^{v-2}x^2 + \dots, \quad (3)$$

коэффициенты (1, A, B, \dots) в которой равны числу изомеров замещения типа $h^\alpha x^\beta y^\gamma \dots$, и могут быть вычислены из соотношения для полиномиальных коэффициентов

$$(h + x + y \dots)^n = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} n! / (\alpha! \beta! \gamma!) \cdot h^\alpha x^\beta y^\gamma \dots \quad (4)$$

Постулат 2. Если в качестве группы симметрии исходного полиэдра Z_2 взять группу вращений (подгруппу его точечной группы), то цикловой индекс (1) и производящая функция (3) будут включать в себя зеркальные изомеры.

Постулат 3. Если из группового множества (1) выделить только операции отражения $\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d, i$ и S_n и взять их в качестве группы симметрии исходного полиэдра (как подгруппу его точечной группы), то цикловой индекс (1) и производящая функция (3) будут включать в себя только ахиральные изомеры Z^{Achir} [4].

Постулат 4. Число хиральных пар $Z^{\text{Chir.par}}$ (только левый или правый пространственный изомер, имеющий антипод) полиэдра или молекулы вычисляется как половина разности между операциями симметрии группы поворотов и операциями отражений полиэдра или молекулы [4, 5].

Замещенные полиэдры, имеющие m мест возможного замещения, распадаются на $\rho(m)$ семейств $(h^m, h^{m-1}x, h^{m-2}x^2, \dots)$, соответствующих разбиению числа v на целые положительные части: $\rho(3) = 3, \rho(4) = 5, \rho(5) = 7, \dots, \rho(14) = 135, \rho(15) = 176, \rho(16) = 231$ и т.д.

ВЫВОД ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11}) C_{1v}$

Из эквимолекулярной смеси $C_5H_5^-$ и $B_9C_2H_{11}^{2-}$ и безводного $CoCl_2$ в тетрагидрофурановом растворе М. Хотгорн и Т. Эндрюс [3] получили нейтральное соединение $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11})$ с $T_{пл} = 247^\circ C$ (рис. 1). Точечная группа этой молекулы C_{1v} содержит элементы симметрии E, σ_v , связанные со следующими операциями симметрии E, σ_v . Операции симметрии группы C_{1v} (E, C_s) индуцируют на множестве мест замещения атомов Н в молекуле $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11}) \Omega = \{1, 2, \dots, 16\}$ подстановки f_l^α (см. выше). Операция E все места замещения $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11})$ оставляет без изменения и дает 16 циклов первого порядка:

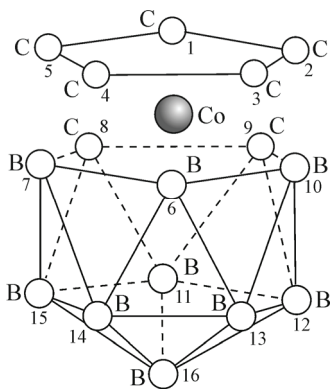


Рис. 1. $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11}) C_{1v}$

$E \Rightarrow (1)(2)(3)\dots \dots(11)(16) \Rightarrow f_1^{16}$. Операция σ_v , 4 места замещения оставляет без изменения, а остальные попарно обмениваются между собой: $\sigma_v \Rightarrow (1)(26)(35)(4)(7)(8\ 11)(9\ 10)(12) \Rightarrow f_2^4 f_1^4$. Сумма всех f_i^α , деленная на число операций симметрии, дает цикловой индекс группы C_{1v} для определения изомеров замещения $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11})$ без учета энантиомерии

$$Z_1(C_{1v}) = 1/2(f_1^{16} + f_2^4 f_1^4). \quad (5)$$

Используя в (5) замены вида (2), получим производящую функцию числа изомеров замещения $(C_5H_{5-k-a}\dots X_k Y_{a\dots})Co(CH_{2-l-b}\dots X_l Y_{b\dots} B_9 H_{9-m-c} X_m Y_{c\dots})$:

$$\Phi(C_{1v}) = 1/2\{(h+x+\dots)^{16} + (h^2+x^2+\dots)^6(h+x+\dots)^4\}. \quad (6)$$

Коэффициент при $h^k x^l y^m \dots$ в (6) (после приведения подобных) равен числу изомеров замещенного вида $(C_5H_{5-k-a}\dots X_k Y_{a\dots})Co(CH_{2-l-b}\dots X_l Y_{b\dots} B_9 H_{9-m-c} X_m Y_{c\dots})$.

Так, например, согласно (5) и (6) число моно-Х-замещенных изомеров $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11})$ (коэффициент при $h^{15}x^1$) будет: $1/2*(16!/15!/1!) + 1/2(6!/6!/0!*4!/3!/1!) = 10$, а именно (см. рис. 1) — 1-Х, 2-Х, 3-Х, 6-Х, 7-Х, 8-Х, 11-Х, 12-Х, 13-Х, 16-Х. При подсчете изомеров по формуле (5) не учитываются оптические изомеры. При определении числа изомеров замещения $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11})$ с учетом энантиомерии исключаются операции отражения ($\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d, i, S_n$). Цикловой индекс группы поворотов C_1 полиэдра имеет вид

$$Z_2(C_1) = f_1^{16}. \quad (7)$$

$$\Phi(C_2) = (h+x+\dots)^{16}. \quad (8)$$

Используя в (7) подстановки (2), получим производящую функцию (8) числа изомеров замещения $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11})$ с учетом свойств хиральности. Эта функция включает в себя и зеркальные изомеры. По (8) число Х-изомеров замещения $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11})$ (коэффициент при $h^{15}x^1$) будет: $16!/15!/1 = 16$. Это следующие изомеры (см. рис. 1): 1-Х, 2-Х, 3-Х, 4-Х, 5-Х, 6-Х, 7-Х, 8-Х, 9-Х, 10-Х, 11-Х, 12-Х, 13-Х, 14-Х, 15-Х, 16-Х.

Если выделить (согласно постулату 3) из множества C_{1v} только операции второго рода, то получим формулу для определения количества ахиральных изомеров

$$Z^{Achir}(C_{1v}) = f_2^6 f_1^4. \quad (9)$$

Число ахиральных Х-замещенных изомеров (коэффициент при $h^{15}x^1$) $6!/6!/0!*4!/3!/1! = 4$. Это следующие изомеры: 1-Х, 6-Х, 11-Х, 16-Х. Число хиральных пар $Z^{Chir.par}(C_{1v})$ полиэдра или молекулы вычисляется (согласно постулату 4) как

$$Z^{Chir.par}(C_{1v}) = 1/2(f_1^{16} - f_2^6 f_1^4). \quad (10)$$

По (10) число хиральных пар Х-изомеров замещения $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11})$ (коэффициент при $h^{15}x^1$) будет: $1/2*(16!/15!/1!) - 1/2*(6!/6!/0!*4!/3!/1!) = 6$. Это следующие изомеры (см. рис. 1): 2-Х (5-Х), 3-Х (4-Х), 7-Х (10-Х), 8-Х (9-Х), 12-Х (15-Х), 13-Х (14-Х).

Замещенные полиэдры $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11})$ распадаются (по количеству упорядоченных разбиений числа 16 на положительные целые части) на 231 семейство (табл. 1): $h^{16}, h^{15}x, h^{14}x^2, h^{14}xy, h^{13}x^3, h^{13}x^2y, h^{13}xyz, h^{12}x^4, \dots, h^2x^2yzuvwqrstab, h^2xyzuvwqrstabc, hxyzuvwqrstabcd$ (обозначающих возможные типы замещений).

Т а б л и ц а 1

Число семейств изомеров замещения по вершинам $(C_5H_5)Co(C_2B_9H_{11})$
в зависимости от количества различных типов атомов в семействе

Число типов атомов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	Всего
Число семейств	1	8	21	34	37	35	28	22	15	11	7	5	3	2	1	1	231

Т а б л и ц а 2

Распределение количества ахиральных изомеров и изомеров, имеющих антиподы
(C₅H₅)Co(C₂B₉H₁₁) C_{1v} по числу *t* мест замещения по (5), (7), (9) и (10)

Функция	Тип заместителя	<i>t</i> мест замещения									Сумма
		1	2	3	4	5	6	7	8	...	
Z ₁ (C _{1v})	X	10	66	294	936	2226	4062	5790	6510	...	33279
Z ₂ (C _{1v})	X	16	120	560	1820	4368	8008	11440	12870	...	65535
Z ^{Achir} (C _{1v})	X	4	12	28	52	84	116	140	150	...	1023
Z ^{Chir.par} (C _{1v})	X	6	54	266	884	2142	3946	5650	6360	...	32256

Т а б л и ц а 3

Результаты идентификации хиральных и ахиральных дизамещенных X₂-изомеров
(C₅H₅)Co(C₂B₉H₁₁) C_{1v} согласно (5)

№	Изомер	№	Изомер	№	Изомер	№	Изомер	№	Изомер	№	Изомер
1	1,2-X ₂	15	2,8-X ₂	29	3,10-X ₂	43	7,9-X ₂	40	6,13-X ₂	54	8,13-X ₂
2	1,3-X ₂	16	2,9-X ₂	30	3,11-X ₂	44*	7,10-X ₂	41*	6,16-X ₂	55	8,14-X ₂
3*	1,6-X ₂	17	2,10-X ₂	31	2,12-X ₂	45	7,11-X ₂	42	7,8-X ₂	56	8,15-X ₂
4	1,7-X ₂	18	2,11-X ₂	32	3,13-X ₂	46	7,12-X ₂	43	7,9-X ₂	57	8,16-X ₂
5	1,8-X ₂	19	2,12-X ₂	33	3,14-X ₂	47	7,13-X ₂	44*	7,10-X ₂	58	11,12-X ₂
6*	1,11-X ₂	20	2,13-X ₂	34	3,15-X ₂	48	7,14-X ₂	45	7,11-X ₂	59	11,13-X ₂
7	1,12-X ₂	21	2,14-X ₂	35	3,16-X ₂	49	7,15-X ₂	46	7,12-X ₂	60*	11,16-X ₂
8	1,13-X ₂	22	2,15-X ₂	36	6,7-X ₂	50	7,16-X ₂	47	7,13-X ₂	61	12,13-X ₂
9*	1,16-X ₂	23	2,16-X ₂	37	6,8-X ₂	51*	8,9-X ₂	48	7,14-X ₂	62	12,14-X ₂
10	2,3-X ₂	24*	3,4-X ₂	38*	6,11-X ₂	35	3,16-X ₂	49	7,15-X ₂	63*	12,15-X ₂
11	2,4-X ₂	25	3,6-X ₂	39	6,12-X ₂	36	6,7-X ₂	50	7,16-X ₂	64	12,16-X ₂
12*	2,5-X ₂	26	3,7-X ₂	40	6,13-X ₂	37	6,8-X ₂	51*	8,9-X ₂	65*	13,14-X ₂
13	2,6-X ₂	27	3,8-X ₂	41*	6,16-X ₂	38*	6,11-X ₂	52	8,11-X ₂	66	13,16-X ₂
14	2,7-X ₂	28	3,9-X ₂	42	7,8-X ₂	39	6,12-X ₂	53	8,12-X ₂		

* Номера ахиральных изомеров отмечены звездочкой, а остальные 54 изомера имеют энантиомер.

В табл. 2 показаны распределения X-замещенных изомеров (C₅H₅)Co(C₂B₉H₁₁) C_{1v} по числу возможных *t* мест замещения, вычисленные по (5), (7), (9) и (10). В табл. 3 приведены (см. рис. 1) результаты идентификации хиральных и ахиральных дизамещенных X₂-изомеров (C₅H₅)Co(C₂B₉H₁₁) согласно (5).

Подобные рассуждения можно провести и для рассмотренного ниже объекта.

ГИПОТЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАРБОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДНОГО БОРОВОДОРОДОВ (C₅H₅)Co(C₅B₆H₁₁) C_{5v}. ВЫВОД ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Операциям симметрии молекулы (C₅H₅)Co(C₅B₆H₁₁) C_{5v} (рис. 2) соответствуют цикловые индексы: $E \Rightarrow f_1^{16}$, $4C_5 \Rightarrow f_1^4 f_5^3$, $5\sigma_v \Rightarrow f_1^4 f_2^6$, и формула симметрии без учета свойств хиральности будет иметь вид

$$Z_1(C_{5v}) = 1/10(f_1^{16} + 5f_1^4 f_2^6 + 4f_1^4 f_5^3). \quad (11)$$

Используя в формуле симметрии (11) подстановки (2), получим производящую функцию типа (3), коэффициенты в которой равны числу изомеров замещения

$$\Phi(C_{5v}) = 1/10\{(h+x+\dots)^{16} + 5(h^2+x^2+\dots)^6(h+x+\dots)^4 + 4(h+x+\dots)(h^5+x^5+\dots)^3\}. \quad (12)$$

Рис. 2. $(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11}) C_{5v}$

Для группы вращений C_5 формула симметрии, учитывающая и зеркальные изомеры $(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11})$, запишется в виде

$$Z_2(C_5) = 1/5(f_1^{16} + 4f_1^1 f_5^3), \quad (13)$$

а для определения количества ахиральных изомеров формула симметрии будет иметь вид

$$Z^{Achir}(C_{5v}) = f_1^4 f_2^6. \quad (14)$$

Цикловой индекс группы симметрии C_{5v} для определения количества хиральных пар изомеров $(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11})$ имеет вид

$$Z^{Chir.par}(C_{5v}) = 1/10(f_1^{16} - 5f_1^4 f_2^6 + 4f_1^1 f_5^3). \quad (15)$$

Число семейств изомеров $(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11})$ также составляет 231 (см. табл. 1).

В табл. 4 (см. рис. 2) приведены результаты идентификации ахиральных и хиральных моно- и дизамещенных X_2 -изомеров $(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11})$ согласно (11).

АДДИТИВНАЯ СХЕМА РАСЧЕТА СВОЙСТВ $(C_5H_{5-k-a}\dots X_k Y_a\dots)Co(C_5H_{5-l-b}\dots X_l Y_b\dots B_6H_{6-m-c} X_m Y_c\dots)$ НА ОСНОВЕ РАЗБИЕНИЯ ТРЕУГОЛЬНЫХ ЧИСЕЛ ТРЕУГОЛЬНИКА ПАСКАЛЯ

На основе разбиения простых (n) чисел и треугольных чисел (K_3) треугольника Паскаля можно получить аддитивную схему для расчета свойств $(\Delta_f H^0, S_f^0, \dots)$ замещенных $(C_5H_{5-k-a}\dots X_k Y_a\dots)Co(C_5H_{5-l-b}\dots X_l Y_b\dots B_6H_{6-m-c} X_m Y_c\dots)$ с учетом валентных n_X и парных невалентных взаимодействий $n_{X\dots X}$ атомов в каркасе полиэдра [5—7]. Для описания структурных фрагментов каждой молекулы и построения матрицы аддитивной схемы для ряда изомеров замещения базисного соединения $(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11})$ с заданной симметрией C_{5v} использованы [7] элементы строк треугольника Паскаля ($C_n^m, m \leq n$). Каждый коэффициент схемы есть число способов наложения данного подграфа на молекулярный граф [7]. Элементы столбцов треугольника — структурные инварианты. Если свойство (P) X -замещенного — сумма вкладов, вносимых элементами структуры, то [5] ($X = CH_3, F, \dots$)

$$P = C_n^0 p_0 + C_n^1 p_1 + \dots + C_n^{n-1} p_{n-1} + C_n^n p_n, \quad (16)$$

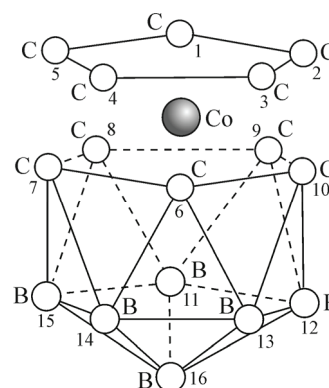
где p_0, p_1, p_2, \dots — параметры, а C_n^0, C_n^1, \dots — коэффициенты, причем $C_n^2, C_n^3, C_n^4, \dots$ — числа K_3 и т.д. При разбиении C_n^1, C_n^2, C_n^3 в (16) получим схему (в парном приближении) для расчета свойства P 93 X -замещенных $(C_5H_{5-k}X_k)Co(C_5H_{5-l}B_6H_{6-m}X_m)$ (табл. 6).

Т а б л и ц а 4

Результаты идентификации ахиральных и хиральных моно- и дизамещенных X_2 -изомеров $(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11}) C_{5v}$ согласно (11)

№	Изомер	№	Изомер	№	Изомер	№	Изомер
1	$(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11})$	7	1,3- X_2	13*	1,13- X_2 (1,14- X_2)	19*	6,13- X_2 (6,14- X_2)
2	1- X	8	1,6- X_2	14	1,16- X_2	20	6,16- X_2
3	6- X	9*	1,7- X_2 (1,10- X_2^2)	15	6,7- X_2	21	11,12- X_2
4	11- X	10*	1,8- X_2 (1,9- X_2)	16	6,8- X_2	22	11,13- X_2
5	16- X	11	1,11- X_2	17	6,11- X_2	23	11,16- X_2
6	1,2- X_2	12*	1,12- X_2 (1,15- X_2)	18*	6,12- X_2 (6,15- X_2)		

* Отмечены хиральные пары изомеров.

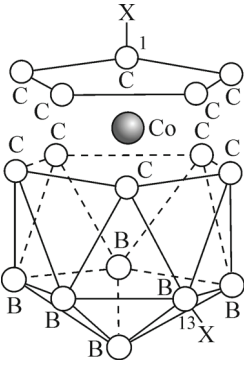
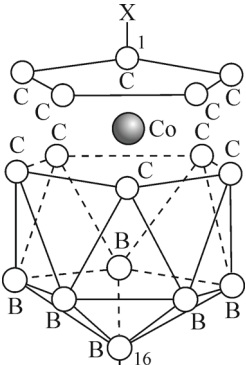
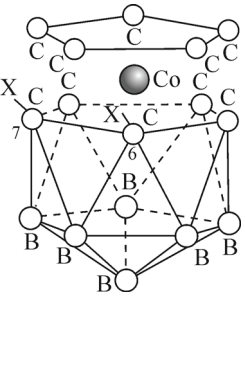
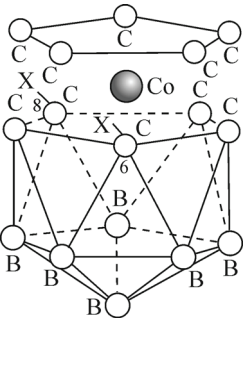
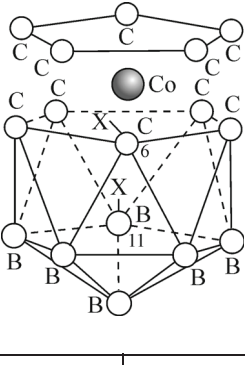
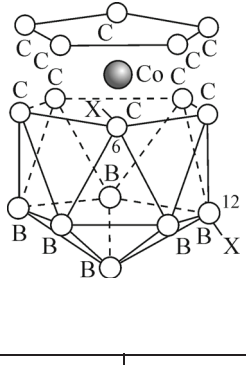
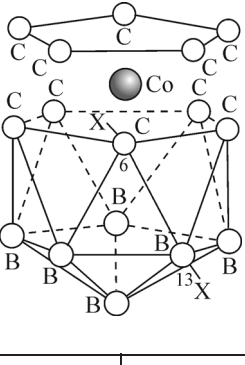
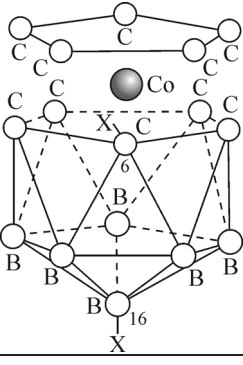
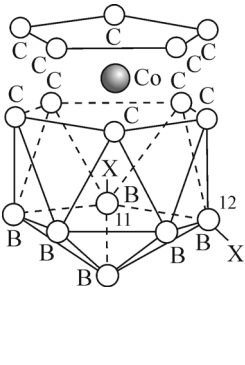
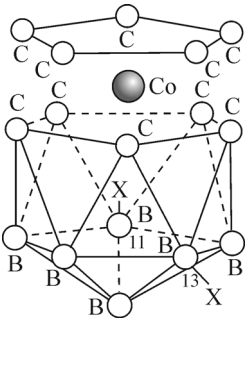
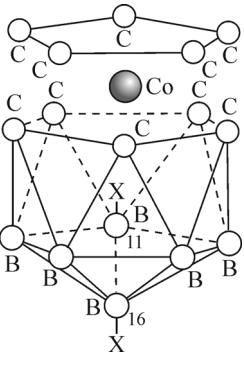


Типы p_i и числа n_i подграфов уравнения (19) для расчета физико-химических свойств замещенных $(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11}) C_{5v}$

n_1	p_1	n_2	p_2	n_3	p_3	n_4	p_4
	$(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11})$	1-X		6-X		11-X	
n_5	p_5	n_6	p_6	n_7	p_7	n_8	p_8
	16-X	1,2-X ₂		1,3-X ₂		1,6-X ₂	
n_9	p_9	n_{10}	p_{10}	n_{11}	p_{11}	n_{12}	p_{12}
	1,7-X ₂	1,8-X ₂		1,11-X ₂		1,12-X ₂	

В графовой интерпретации свойство P каждой молекулы гомологического ряда может быть представлено в виде линейной функции чисел структурных элементов (вершин, путей длины один, два, три и т.д.), сумма которых равна треугольному числу $K_3 = n(n+1)/2$, где $n = 1, 2, 3 \dots$. В парном приближении для всех гетероатомных молекулярных графов $(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11}) C_{5v}$ выписываются все (неоднородные) подграфы длины два, длины три, ..., и т.д. Подграфами являются также и сами молекулярные графы, поскольку, например, первые

О к о н ч а н и е т а б л. 5

n_{13}	p_{13}	n_{14}	p_{14}	n_{15}	p_{15}	n_{16}	p_{16}
$1,13-X_2$ 		$1,16-X_2$ 		$6,7-X_2$ 		$6,8-X_2$ 	
n_{17}	p_{17}	n_{18}	p_{18}	n_{19}	p_{19}	n_{20}	p_{20}
$6,11-X_2$ 		$6,12-X_2$ 		$6,13-X_2$ 		$6,16-X_2$ 	
n_{21}	p_{21}	n_{22}	p_{22}	n_{23}	p_{23}		
$11,12-X_2$ 		$11,13-X^2$ 		$11,16-X_2$ 			

5 графов молекул X-замещенных $(C_5H_{5-k}X_k)Co(C_5H_{5-l}X_l/B_6H_{6-m}X_m)$ ($X = CH_3, F, \dots$) являются подграфами всех 93 (табл. 5). Так, например, граф $6-X-(C_5H_{5-k}X_k)Co(C_5H_{5-l}X_l/B_6H_{6-m}X_m)$ является подграфом молекулы $1,6-X-(C_5H_{5-k}X_k)Co(C_5H_{5-l}X_l/B_6H_{6-m}X_m)$ и т.п. Каждый коэффициент схемы (иначе говоря, число способов наложения подграфа определенной длины (вида) i_1, i_2, \dots на МГ) есть результат разложения треугольных чисел [4].

Если свойство $P(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11})C_{5v}$ — сумма вкладов, вносимых элементами структуры, представленными в виде суммы подграфов (вершин и путей) различной длины в данном МГ, то для свойства $P(C_5H_5)Co(C_5B_6H_{11})C_{5v}$ получим схему

Аддитивная схема (18) расчета свойств моно-, ди- и три-Х-замещенных ($X = \text{CH}_3, \text{F}, \dots$) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11}) \text{C}_{5v}$ без учета свойств хиральности (см. рис. 2)

Молекула Х-замещения	Коэффициенты схемы						Молекула Х-замещ.	Коэффициенты схемы					
	Co	1-X	6-X	11-X	16-X	K'_3		Co	1-X	6-X	11-X	16-X	K'_3
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11})$	1	0	0	0	0	0
1-X	1	1	0	0	0	0	6,11,16- X_3	1	0	1	1	1	3
6-X	1	0	1	0	0	0	6,12,13- X_3	1	0	1	2	0	3
11-X	1	0	0	1	0	0	6,12,14- X_3	1	0	1	2	0	3
16-X	1	0	0	0	1	0	6,12,15- X_3	1	0	1	2	0	3
1,2- X_2	1	2	0	0	0	1	6,12,16- X_3	1	0	1	1	1	3
1,3- X_2	1	2	0	0	0	1	6,13,14- X_3	1	0	1	2	0	3
1,6- X_2	1	1	1	0	0	1	6,13,16- X_3	1	0	1	1	1	3
1,7- X_2	1	1	1	0	0	1	11,12,13- X_3	1	0	0	3	0	3
1,8- X_2	1	1	1	0	0	1	11,12,14- X_3	1	0	0	3	0	3
...	11,12,16- X_3	1	0	0	2	1	3
11,12- X_2	1	0	0	2	0	1	11,13,16- X_3	1	0	0	2	1	3

$$P(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11}) = n_0 p_0 + K_3 p_l. \quad (17)$$

Здесь p_0 и p_l — эмпирические параметры; $n_0 = 1$, $K_3 = 1/2[n(n+1)]$ — треугольное число (суммарное число способов наложения первых 22 Х-замещенных подграфов, приведенных в табл. 5 и 6, на исследуемый граф) в молекуле $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11}) \text{C}_{5v}$. Схема (17) содержит два параметра. Если в (17) выделить (см. табл. 5 и 6) из K_3 подграфы 1-X, 6-X, 11-X и 16-X (как параметры), то получим схему в шесть параметров:

$$P(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11}) = n_0 p_0 + n_{1-X} p_{1-X} + n_{6-X} p_{6-X} + n_{11-X} p_{11-X} + n_{16-X} p_{16-X} + K'_3 p'_l. \quad (18)$$

Здесь p_0 , p_{1-X} , p_{6-X} , p_{11-X} , p_{16-X} и p'_l — эмпирические параметры; $n = 1$, n_{1-X} , n_{6-X} , n_{11-X} , n_{16-X} — их числа в молекуле $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11}) \text{C}_{5v}$, а $K'_3 = 1/2[n(n-1)]$ — треугольное число (суммарное число всех пар Х...Х) непосредственно не связанных между собой атомов в молекуле $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11}) \text{C}_{5v}$. Схема (18) содержит 6 параметров. Однако схемы (17) и (18) не различают изомеры в сериях (ди-, тризамещенные и т.д.). Если разложить в (18) число K'_3 (см. табл. 5), получим схему

$$P(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11}) \text{C}_{5v} = n_1 p_1 + n_2 p_2 + n_3 p_3 + n_4 p_4 + \dots \dots + n_{23} p_{23}. \quad (19)$$

Схема (19) содержит 23 параметра и различает указанные изомеры Х-замещенных (см. табл. 5) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11}) \text{C}_{5v}$. Формула (19), учитывающая валентные и все парные невалентные взаимодействия атомов (Н...Н, Х...Н и Х...Х), может быть использована как "рабочая". В табл. 6 приведена аддитивная схема (18) оценки свойств $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11}) \text{C}_{5v}$ моно-, ди- и три-Х-замещенных (см. рис. 2). Разбиение тетраэдрических чисел K_T позволяет учесть тройные, четверные и др. кратные взаимодействия в исследуемых полиэдрах.

Для апробации схемы (18) проведен тестовый расчет значений молекулярного веса метилзамещенных $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11}) \text{C}_{5v}$ (табл. 7). Показано, что схема (18) может быть использована как "рабочая", поскольку различает группы изомеров исследуемого ряда. При таком допущении соответствующие значения параметров схемы (18) определены методом наименьших квадратов (МНК) следующими, "мол. вес": $p_0 = 259,92$; $p_{1-X} = 14,03$; $p_{6-X} = 14,03$; $p_{11-X} = 14,03$; $p_{16-X} = 14,03$ и $p'_l = -0,0017$. Для расчета свойства P 93 Х-замещенных $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11}) \text{C}_{5v}$ в парном (атом-атомном) приближении (при наличии экспериментальных данных) требуется 6 или 23 параметра.

Т а б л и ц а 7

Схема (18) расчета свойств моно-, ди- и три-Х-замещенных ($X = \text{CH}_3, \text{F}, \dots$) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11}) C_{5v}$ без учета свойств хиральности на примере молекулярного веса

Молекула Х-замещения	Молекулярный вес		Молекула Х-замещения	Молекулярный вес		Молекула Х-замещения	Молекулярный вес	
	Опыт	Расчет		Опыт	Расчет		Опыт	Расчет
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11})$	259,92	259,92	1,7- X_2	—	287,98	6,12,15- X_3	—	302,01
1- X	273,95	273,95	1,8- X_2	287,98	287,98	6,12,16- X_3	—	302,01
6- X	—	273,95	6,13,14- X_3	—	302,01
11- X	—	273,95	11,12- X_2	287,98	287,98	6,13,16- X_3	—	302,01
16- X	—	273,95	11,12,13- X_3	—	302,01
1,2- X_2	—	287,98	6,11,16- X_3	—	302,01	11,12,14- X_3	—	302,01
1,3- X_2	—	287,98	6,12,13- X_3	—	302,01	11,12,16- X_3	—	302,01
1,6- X_2	287,98	287,98	6,12,14- X_3	—	302,01	11,13,16- X_3	302,01	302,01

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}) C_{1v}$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_5\text{B}_6\text{H}_{11}) C_{5v}$ показано, что результаты перечислений и идентификация X, XY, ... замещенных ($X, Y = \text{CH}_3, \text{F}, \dots$) базисной структуры с известной группой симметрии и распределения их по семействам важны при формировании файлов гомологических рядов новых молекулярных [6, 7] и кристаллических структур. Распределения хиральных и ахиральных стереоизомеров в зависимости от числа m мест замещения полезны при построении оптимальных математических моделей прогнозирования физико-химических свойств веществ для структур исследуемого гомологического ряда [6, 7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перечислительные задачи комбинаторного анализа* / Под ред. Г.П. Гаврилова. Сб. переводов. – М.: Мир, 1979.
2. *Прикладная комбинаторная математика* / Под ред. Э. Беккенбаха. – М.: Мир, 1968.
3. Hawthorne M.F., Andrews T.D. // Chem. Commun. – 1965. – N 19. – P. 443.
4. Smolyakov V.M., Sokolov D.V., Nilov D.Yu. // Proc. IV Intern. Conf. Math. Modelling. Moscow. V. 2. – 2000. – MSTU, Stankin. – P. 238 – 242.
5. Смоляков В.М. / Расчетные методы в физической химии. – Калинин: КГУ, 1988. – С. 38 – 68.
6. Smolyakov V., Sokolov D., Nilov D., Grebeshkov V., Fedin D. // J. Rare Mater. Technol. – 2009. – 28. – P. 626 – 636. – China, Dzyasin.
7. Смоляков В.М., Нилов Д.Ю., Соколов Д.В., Гребешков В.В. // Журн. физ. химии. – 2012. – 86, № 2. – С. 316 – 322.