

УДК 547.112:541.14(083.73)

ЛИНЕЙНО-ЦЕПНОЕ КОДИРОВАНИЕ ФОРМУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. VII. СТАРШИНСТВО

© Я.Э. Брюске

Bruske Y.E. Line-chain notation of the formulae of organic compounds. VII. Seniority. The system of rules is generated, defining the structure and order of a disposition of messages in line-chain code and the order of construction on a code of a compound name (rules of seniority). The author formulates natural principles of these rules. The orders of seniority are specified for atoms, chemical bonds and more complicated constituents of the organic molecule: hydrocarbon and heterocyclic radicals (fragments) as well as non-hydrocarbon (characteristic) groups of atoms. The seniority order is used for a comparing sets of homogenous indications, defining some properties of a molecule, for example, numbers (locants) of several identical substituents.

Очевидно, при изучении любой системы возникает необходимость в разработке правил для упорядочения выделения и описания (названия) составляющих ее частей. Порядок формирования названия органического соединения из названий отдельных составных частей его молекулы определяется правилами старшинства, причем этот порядок может быть как прямым (возрастающее старшинство), так и обратным (убывающее старшинство) [1]. Установление таких правил - одна из главных задач упорядочения номенклатуры органических соединений [2].

В современной номенклатуре (ИЮПАК) правила старшинства рассредоточены по всему тексту применительно к отдельным правилам формирования названия соединения [3] и без какого-либо общего руководящего принципа [2]. Цель настоящей работы - сформировать набор правил старшинства применительно к линейно-цепному кодированию. Поскольку последнее тесно связано с номенклатурой, эти правила также будут вступать в "контакт" с правилами старшинства номенклатуры ИЮПАК, с которыми автор старался допускать как можно меньше противоречий. Большая роль правил старшинства в линейно-цепном кодировании подтверждается тем, что в предшествовавших этой работе автору пришлось формулировать и применять многие из таких правил, и они здесь "разбросаны" [3 - 9] так же, как и в номенклатуре ИЮПАК.

Составные части органической молекулы. Такими частями могут быть не только атомы составляющих ее химических элементов, соединенных в определенном порядке, но и группы атомов, выделяемых в соответствии с особенностями структуры конкретной молекулы. Любая составная часть молекулы называется обычно компонентом [1] или фрагментом [2], причем первый из этих терминов характеризует часть в составе системы как целого, а второй - в отрыве от этого состава [10]. В современной номенклатуре выделяют родоначальную структуру (компонент или фрагмент), название которой составляет корень слова-названия всей молекулы. Обычно это - название соответствующего углеводорода или гетероцикла. Любой другой фрагмент, образующий химическую связь с

родоначальной структурой путем замещения (не обязательно фактического, т. е. по реакции) в ней водорода, называется заместителем. Углеводородные заместители называются радикалами, а неуглеводородные - характеристическими группами, причем характерным признаком такой группы является не отсутствие в ней атома углерода, а образование химической связи ее с компонентом, у которого она замещает водород, посредством неуглеродного атома [3, 11].

В современной номенклатуре неявно сохраняется деление характеристических групп на функциональные и нефункциональные [11]. Такое деление является важным, т. к. одним из существенных признаков функциональной группы является наличие в ней водорода, способного к дальнейшему замещению [12]. Замещение этого водорода углеводородным радикалом приводит к образованию соединения с разобщенными углеводородными фрагментами (соединения со связывающими функциями [8]), поэтому целесообразно атомы углерода в состав характеристической группы не включать совсем, несмотря на то, что в современной номенклатуре это делают. Приведенный выше признак, очевидно, недостаточен, т. к. существуют группы, не содержащие такого водорода, но отнесение которых к функциональным общепринято (карбонил, нитрил). Отличительной особенностью такой группы является то, что тот гетероатом, который связывает ее с родоначальной структурой или радикалом (ключевой атом [1]), образует с ней кратную связь, замещая два или три атома водорода у одного и того же углерода, а не один. По такому признаку функциональные группы классифицируются как одно- и многовалентные [13] (одно- и многоатомные функции [14]) и по нему авторы этих курсов органической химии проводят классификацию производных углеводородов.

Понятие "функциональная группа" следует отличать от более короткого термина "функция". Иногда отождествляют значения обоих терминов не только друг с другом, но и с понятием "реакционная способность", однако в этом случае все органические соединения, начиная от предельных углеводородов, придется отнести к соединениям с функциональными группами,

что справедливо критикует автор [12]. Автор [13] определяет функцию (химическая функция), как такое место в органической молекуле, образование которого придает веществу специфическую реакционную способность, обычно превышающую реакционную способность предельных углеводородов. Это - кратные связи, все неуглеродные атомы и содержащие их группы. Называя затем группы, содержащие функцию, функциональными группами, он явно относит не только все характеристические, но и некоторые углеводородные группы к функциональным. Вполне соглашаясь с упомянутым определением функции, следует отметить, что отнесение всех таких групп к функциональным является слишком широким и, очевидно, неправомерно.

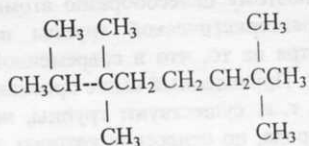
Таким образом, типовыми составными частями органической молекулы являются углеводородные или гетероциклические компоненты (радикалы) и характеристические группы, причем характеристическая группа может состоять и из одного неуглеродного атома. Для этих компонентов и следует, очевидно, составлять правила старшинства.

Основные принципы старшинства. Первый принцип, сформулированный авторами [1]:

Старшим считается более сложный компонент. Понятие сложности относительно и иногда неоднозначно, поэтому оно соблюдается не всегда.

Второй принцип, являющийся, по-существу, следствием первого: Старшим считается больший компонент, например, имеющий большее число атомов. Обычно этот принцип применяется к однородным компонентам (этил старше метила). Старшинство разнотипных компонентов может этому принципу не подчиняться.

Старшинство множеств. Часто у некоторых компонентов сравнивают множества имеющихся у них однородных признаков. Эти множества должны быть упорядоченными (последовательности [15]), обычно по неубыванию (последующий член равен или больше предшествующего). Например, в углеводороде

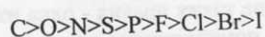


при нумерации атомов главной цепи слева направо углеводород следует назвать 2,3,3,7,7-пентаметилоктан, а при обратном порядке нумерации он будет назван 2,2,6,6,7-пентаметилоктаном. Оба множества номеров (локантов [3, 16]) присоединенных метильных радикалов упорядочены, и для выбора нумерации их сравнивают почленно, начиная с первого, до появления первого различия, которое находится здесь на втором месте. Правильной считается та нумерация, у которой номер в этом месте меньше, а последующие номера уже не влияют на результат сравнения. Поэтому правильной является вторая нумерация главной цепи этого углеводорода, то есть справа налево.

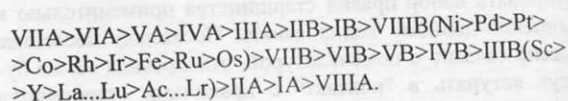
В современной номенклатуре этот прием сравнения называют принципом наименьших отдельных номеров [3, 16, 17]. По-существу он представляет собой

разновидность применяющегося для сравнения последовательностей лексикографического порядка [15, 18]. Здесь также члены множеств сравнивают в возрастающем порядке их одинаковых номеров (мест, индексов) до появления первого различия. Лексикографически меньшим считают то множество, у которого отличающийся член меньше. Здесь, в соответствии со вторым принципом старшинства, целесообразно применять термины лексикографически младшее и лексикографически старшее множество. Множество локантов 2,2,6,6,7 младше множества 2,3,3,7,7, то есть выбор правильной нумерации по принципу наименьших номеров совпадает с выбором лексикографически младшего множества.

Старшинство атомов. В органических соединениях углерод является главным элементом, поэтому он и должен быть самым старшим. В линейно-цепном коде это его наибольшее старшинство выражается в том, что номера, обозначающие в коде углеродные атомы, старше символов всех неуглеродных (гетеро) атомов [8]. Из других элементов целесообразно старшими сделать те, которые чаще встречаются в составе органических молекул (элементы-органогены [13, 14, 19]). "Лидером" среди элементов-органогенов является, конечно, кислород и его уже предлагали сделать самым старшим элементом [2]. Второе место должен по праву занимать азот, который к тому же занимает ведущее место в составе гетероциклических соединений [3, 11]. В порядке убывающего старшинства элементы-органогены вместе с углеродом должны составлять следующий ряд:



Для остальных элементов периодической системы Д.И. Менделеева целесообразно принять ряд последовательности, которая идет в порядке убывающего старшинства сверху вниз в подгруппе элементов и по подгруппам в следующем порядке:



Этот ряд применяется для выбора последовательности различных координирующих атомов одного и того же лиганда в комплексном соединении [20] и при определении формы повторяющегося звена в полимерной молекуле [21]. Для линейно-цепного кодирования из середины этого ряда, в соответствии с вышеописанным, следует удалить C, O, N, S, P и поместить их впереди:



Интересно, что в этом ряду не нашлось места для водорода: подгруппа VIIA начинается со фтора, IA - с лития [20, 21]. Для линейно-цепного кодирования эта особенность оказалась весьма подходящей: занимая второе место в составе органического соединения, водород, в отличие от углерода, играет незначительную роль в формировании структуры молекулы, образуя как бы ее оболочку, и в линейно-цепном коде атомы водорода, за небольшими исключениями [8], не обо-

