

# РАЗМЕРНОСТЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Г.В. Жижин

Участник проекта «Сколково» ООО «АДАМАНТ», Санкт-Петербург, Россия

Эл. почта: genzhizhin@gmail.com

Статья поступила в редакцию 17.03.2015; принята к печати 13.05.2015

Рассмотрены геометрические особенности супрамолекулярных соединений, важных для функционирования живых систем. Показано, что они имеют размерность больше 3.

**Ключевые слова:** супрамолекулярные соединения, размерность, политоп, гемоглобин, хлорофилл.

## THE DIMENSIONALITY OF SUPRAMOLECULAR COMPOUNDS

G.V. Zhizhin

ООО «ADAMANT» participant in the Project «Skolkovo», Saint Petersburg, Russia

E-mail: genzhizhin@gmail.com

The geometric features of supramolecular compounds known to be important for biological systems are considered to show that the dimensionality of the compounds is higher than three.

**Keywords:** supramolecular compounds, dimensionality, polytope, hemoglobin, chlorophyll.

### ВВЕДЕНИЕ

Впервые термин «супрамолекулярная химия» был введен в 1978 г. лауреатом Нобелевской премии Жан-Мари Леном и определен как «химия за пределами молекулы, описывающая сложные образования, которые являются результатом ассоциаций двух (или более) химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами» [9]. Супрамолекулярные соединения представляют собой сложные конструкции заданной архитектуры. Они строятся самопроизвольно из комплементарных компонентов. Среди этих компонентов выделяются «хозяин» – большая молекула, имеющая внутреннюю полость, и «гость» – соединение, помещаемое в эту полость. Истоки супрамолекулярной химии лежат в химии живых организмов [3]. Супрамолекулярные хозяева в биологической химии – это рецепторные участки ферментов, ионов, антител иммунной системы, а гости – это субстраты, ингибиторы, медицинские препараты. Молекулярно-биологические системы – это совершенные супрамолекулярные соединения, обладающие способностью к распознаванию, самосборке и самоорганизации. Моделирование процессов в таких системах имеет большое значение для понимания этих процессов и возможностей их использования в медицинских целях.

В настоящее время супрамолекулярные соединения делятся на два класса в зависимости от соотношений между молекулами хозяина и гостя [6]. *Кавитанды* могут быть описаны как хозяева с внутримолекулярными полостями, способные связывать гостя внутри этих полостей. *Клатранды* – хозяева с межмолекулярными полостями. Агрегат хозяин-гость, образованный кавитандом, называют *кавитатом*, а клатранды образуют *клатраты*. В современной литературе наблюдается тенденция называть все эти соединения словом *комплекс*.

Для того чтобы хозяин мог связывать гостя, он должен иметь центры связывания с подходящими

электронными характеристиками (полярность, эффективность донора и т. д.). Более того, центры связывания должны быть размещены в молекуле хозяина таким образом, чтобы обеспечить их взаимодействие с гостем. Если хозяин удовлетворяет всем этим требованиям, то говорят, что он комплементарен гостю. Супрамолекулярная химия началась с изучения связывания катионов металлов макроциклическими лигандами, называемых *криптандами*. Криптанты совместно с ионами металлов образуют очень прочные комплексы *криптаты*, в которых ион металла прочно экранируется окружающими атомами акцептора (хозяина).

При рассмотрении молекул с внутренними полостями по умолчанию полагают, что они суть трехмерные образования [3]. Однако в работах автора [2, 15], например, было доказано, что молекула адамантана  $C_{10}$  с достаточно большой внутренней полостью имеет размерность 4. Доказательство проводилось с помощью построения сечений политопа на 10 атомах углерода как вершинах политопа с учетом естественного расположения атомов углерода в элементарной ячейке алмаза и естественно возникающих при этом построении. При таком подходе оказалось, что числа элементов различной размерности удовлетворяют уравнению Эйлера [11, 8] для политопа размерности 4. Существование локальной области с размерностью пространства, отличной от размерности окружающего пространства, не противоречит принципам неевклидовой геометрии, допускающей существование неоднородного пространства [1, 4]. Известно определение выпуклого политопа как пересечения конечного числа полупространств [8, 14]. Причем существенным в этом определении является условие ограниченности политопа как выпуклой оболочки конечного числа точек, называемых вершинами политопа. Однако данное определение политопа как ограниченного многообразия точек получено с помощью введения бесконечных полупространств.

В этом можно видеть противоречие данного определения. По Б. Риману [4]  $n$ -мерный политоп как  $n$ -мерная протяженность определяется без введения бесконечных пространств. Даже более того, бесконечность пространства явно противоречит представлениям Б. Римана о  $n$ -мерной протяженности. При ее определении Б. Риман изначально рассматривает некоторую конечную область, и в качестве признака  $n$ -мерности многообразия положение на этом многообразии характеризуется изменением  $n$  одномерных (простых) протяженных величин. Далее мы будем придерживаться определения геометрических фигур  $n$ -мерной протяженности согласно с Б. Риманом. При рассмотрении структуры политопа как ограниченного многообразия будем использовать результаты более поздних исследований [7, 8, 10, 13] и др. Так как политоп любой конечной размерности есть ограниченное многообразие точек, то можно ввести понятие о границе многообразия этих точек так же, как в топологии вводится понятие о границе множества точек  $A$  [5]. Согласно этому определению, точка  $n$ -мерного множества  $A$  называется граничной, если ее окрестность имеет как точки множества  $A$ , так и точки, не принадлежащие множеству  $A$  (внешние по отношению к множеству  $A$ ). С учетом того, что мы рассматриваем  $n$ -мерное многообразие, такому определению граничных точек соответствуют прежде всего точки двумерных граней политопов. Это определение граничных точек не следует смешивать с определением граничного комплекса политопа, введенного Б. Грюнбаумом [8], которое включает все грани политопа размерности  $n - 1$  и меньше. Таким образом, в качестве границы  $n$ -мерного политопа мы можем рассматривать замкнутую совокупность двумерных граней, с одной стороны которой расположены внешние точки, а с другой стороны – внутренние точки политопа как множества точек. Причем, отказавшись от использования полубесконечных пространств при определении политопа, мы и внешние к данному политопу точки не обязаны рассматривать до бесконечности, то есть внешняя область может быть как конечной, так и бесконечной. Кроме того, в соответствии с этим определением размерность непрерывного множества внешних точек не обязана быть равной размерности множества точек политопа. Это важно, так как множество внешних точек, в частности, может характеризоваться изменением одномерных величин в количестве меньшем, чем  $n$ . В этом и будет состоять гетерогенность пространства в противоположность представлениям геометрии Евклида.

В данной работе в рамках изложенных представлений рассматриваются супрамолекулярные соединения, имеющие в своем составе молекулы с большими полостями, и определяется их размерность. Решение вопроса о размерности супрамолекулярных соединений неразрывно связано с важнейшим понятием в химии супрамолекулярных соединений – с комплементарностью их компонентов.

### Способ вычисления размерности супрамолекулярных соединений

Супрамолекулярные соединения характеризуются, как правило, большим количеством атомов, входящих в соединения. Однако только некоторые атомы, составляющие относительно небольшую часть

всех атомов, соединены ковалентной химической связью. Остальные атомы связаны слабыми связями (водородными, электростатическими и т. д.). Эти связи мало стабильны и, подстраиваясь под особенности молекулы гостя, служат для дополнительного скрепления атомов хозяина и гостя. При определении размерности пространства, ограниченного оболочкой множества точек, являющихся атомами, необходимо соединить эти точки ребрами. Чем больше вершин, тем больше размерность пространства политопа с вершинами в атомах соединения. Действительно, если соединить каждую вершину множества вершин со всеми остальными вершинами, то мы получим политоп, называемый симплекс. При этом размерность симплекса на единицу меньше числа вершин. Межмолекулярные силы вовлекают все новые и новые атомы в химическое соединение, распространяясь на далекие расстояния. Если при построении политопа учитывать все атомы супрамолекулярного соединения, это приведет к резкому увеличению размерности соединений. Такое положение представляется маловероятным. В связи с этим следует предположить, что размерность супрамолекулярных соединений надо определять по атомам, связанным только ковалентными химическими связями. Так как хозяин и гость связаны межмолекулярными не ковалентными связями, то размерность молекулы хозяина и молекулы гостя надо определять врозь, только по атомам хозяина и только по атомам гостя. При этом размерности будут конечны и вычисляться по формулам Эйлера для  $n$ -мерных политопов. При построении политопов по заданному множеству вершин будем ставить одно условие: из каждой вершины данного политопа должно исходить одинаковое число ребер. Это единственное условие однородности, накладываемое на множество вершин. При этом элементы одинаковой размерности в политопе могут быть не совместимы движением.

Размерность супрамолекулярного соединения можно считать равной размерности молекулы хозяина, если супрамолекулярное соединение есть кавитанд, так как в этом случае размерность гостя не может быть больше размерности хозяина.

### Размерность сферических тетраэдрических криптанов

Селективное связывание тетраэдрических субстратов требует создания молекул-рецепторов с тетраэдрическим центром распознавания [3]. Это достигается с помощью помещения центров связывания в вершинах тетраэдров. Схема такого криптанда приведена в [3] и показана на рис. 1.

На рис. 1 в шести вершинах октаэдра расположены шесть атомов кислорода, а в четырех вершинах тетраэдра – четыре атома азота.

#### ТЕОРЕМА 1

Размерность тетраэдрического криптанда равна 4.

#### Доказательство

При построении схемы тетраэдрического криптанда на рис. 1 явно предполагалось, что пространство криптанда трехмерно. Иначе на рис. 1 невозможно объяснить изображение пересечения граней октаэдра тетраэдром. Но при таком пересечении рождаются новые вершины на гранях октаэдра, которых

не должно быть, так как количество вершин уже задано: 10. Если априори не считать пространство трехмерным, убрать пересечения граней октаэдра тетраэдром, соединить каждую вершину тетраэдра с ближайшими тремя вершинами октаэдра, то мы получим выпуклый политоп ( $G$ -политоп). Проекция на двумерную плоскость этого политопа представлена на рис. 2. В вершинах  $G$ -политопа  $\alpha_1, \alpha_3, \alpha_5, \alpha_7, \alpha_9, \alpha_{10}$  расположены атомы кислорода, и в вершинах  $\alpha_2, \alpha_4, \alpha_6, \alpha_8$  расположены атомы азота.

Легко видеть, что  $G$ -политоп топологически эквивалентен молекуле адамантана  $C_{10}$  с 10 атомами углерода. В работе [2] было доказано, что размерность этого политопа равна 4. Следовательно, размерность тетраэдрического криптанда также равна 4.

Если в качестве гостя считать ион аммония  $NH_4^+$ , то этот субстрат имеет тетраэдрическое строение, в центре тетраэдра расположен атом азота, а в вершинах тетраэдра расположены атомы водорода, которые межмолекулярными связями могут быть связаны с атомами азота в вершинах криптанда. Размерность иона аммония определим с помощью анализа его структуры, представленной на рис. 3.

На рис. 3 в центре тетраэдра, точке  $O$ , расположен атом азота, а в вершинах  $a, b, c, d$  расположены атомы водорода. Размерность  $T$ -политопа определим по формуле Эйлера [1, 8, 11].

$$\sum_{j=0}^{n-1} (-1)^j f_j(P) = 1 + (-1)^{n-1}, \quad (1)$$

где  $f_j(P)$  – число граней политопа  $P$  размерности  $j$ .

Число элементов нулевой размерности в  $T$ -политопе  $f_0(T) = 5$ . Это вершины  $a, b, c, d, o$ . Число элементов размерности 1 в  $T$ -политопе  $f_1(T) = C_5^2 = 10$  ( $C_j^i$  – число сочетаний из  $j$  по  $i$ ). Это – ребра  $ab, cd, bd, ad, bc, ac, ob, oc, od, oa$ . Число элементов размерности 2 в  $T$ -политопе  $f_2(T) = C_5^3 = 10$ . Это треугольники  $abd, bdc, abc, acd, doc, aod, aoc, boc, aob, dob$ . Число элементов размерности 3 в  $T$ -политопе  $f_3(T) = C_5^4 = 5$ . Это тетраэдры  $abcd, aobd, obca, aodc, docb$ .

Подставляя полученные значения числа граней различной размерности  $T$ -политопа в уравнение (1), находим, что оно выполняется при  $n = 4$ . Это доказывает, что  $T$ -политоп имеет размерность 4 и является симплексом. Вставляя  $T$ -политоп в  $G$ -политоп, получаем тетраэдрический криптанд с размерностью 4. Это доказывает теорему 1.

### Размерность Fe-порфирина

Жизненно необходимой составляющей метаболизма высших организмов является кислород воздуха. В состав небелковой части гемоглобина, связывающего и транспортирующего кислород, входят порфирины – азотосодержащие пигменты, которые также являются компонентами хлорофилла и ряда ферментов. В центре порфирина в гемоглобине находится атом железа, в центре порфирина в хлорофилле находится атом магния.

#### ТЕОРЕМА 2

Размерность Fe-порфирина до присоединения атома кислорода равна 5.

#### Доказательство

В соответствии с принципом, изложенным выше рассмотрим первую координационную сферу атома

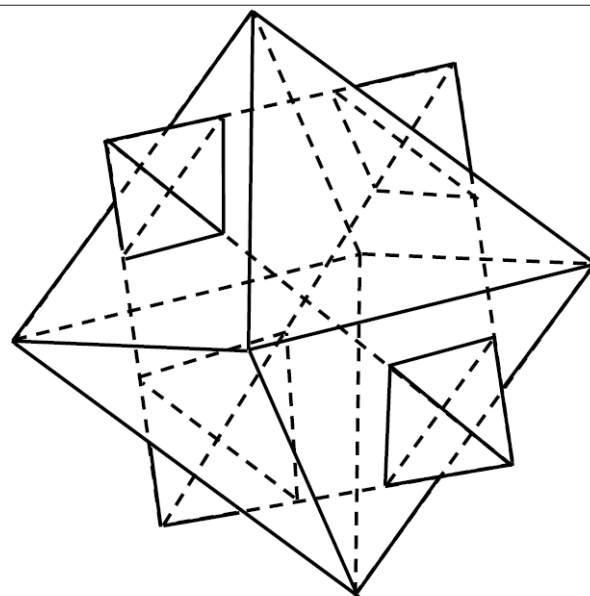


Рис. 1. Схема тетраэдрического криптанда

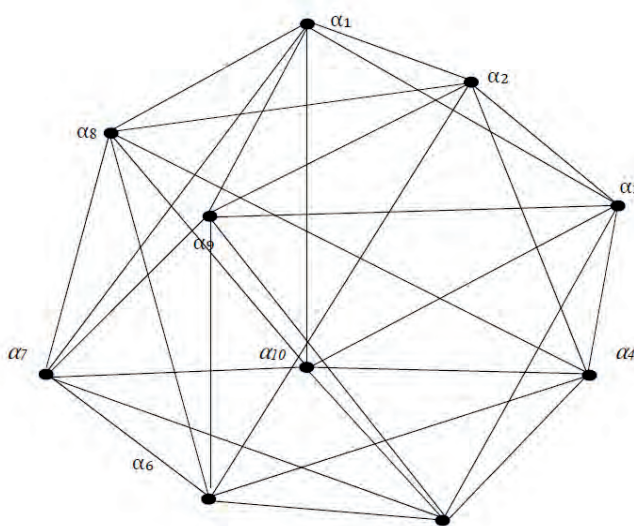


Рис. 2.  $G$ -политоп

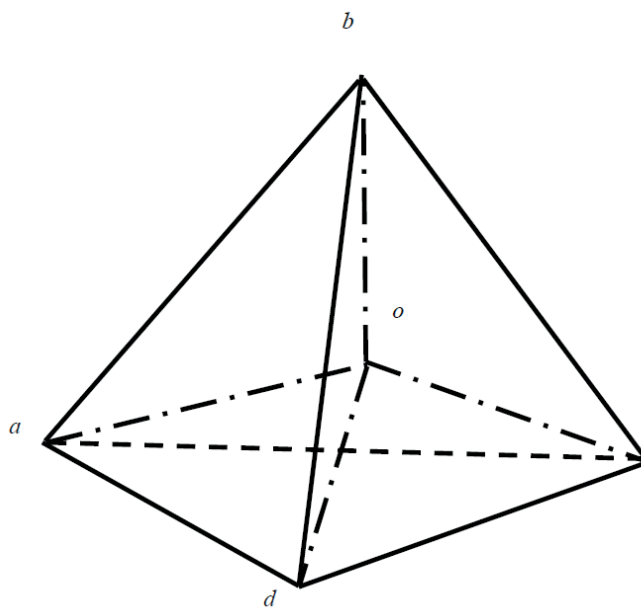


Рис. 3. Структура иона аммония  $NH_4^+$  ( $T$ -политоп)



железа в центре порфирина, так как только в первой координационной сфере атомы соединены ковалентными связями, а в последующих координационных сферах взаимоположения атомов определяются их местами в составе молекул. До присоединения атома кислорода первую координационную сферу Fe-порфирина можно представить в виде плоской проекции (рис. 4), в вершинах которой *a, c, d, f* расположены атомы азота порфирина, в вершине *g* – атом железа, в вершине *b* – атом азота ближайшего гистидинового остатка.

Отклонение вершины *g* от центра прямоугольника *acdf* соответствует определенной «купольности» порфирина [6]. Проекция на рис. 4 представляет некоторый политоп (обозначим его *A*-политоп). *A*-политоп имеет 6 элементов нулевой размерности  $f_0(A) = 6$  (вершины *a, c, d, f, g, b*); 15 элементов единичной размерности  $f_1(A) = C_6^2 = 15$  (ребра *ab, bc, bd, bf, bg, ac, cd, fd, af, fc, ad, ag, gc, fg*); 20 элементов размерности 2  $f_2(A) = C_6^3 = 20$  (треугольники *abf, bfg, bgd, dbc, bga, bgc, agc, dfg, adc, acf, fcd, bgd, fbg, agd, fgc, fbc, abd, afg, gcd, afd*); 15 элементов размерности 3  $f_3(A) = C_6^4 = 15$  (тетраэдры *abgf, bcfg, abfc, abcd, bfcg, abdg, acfg, abdf, acdg, bfdg, abgc, fbcd, fgcd, afgd, afcd*); 6 элементов размерности 4  $f_4(A) = C_6^5 = 6$  (симплексы *abcdf, adcdg, abdfg, abcfg, bcdfg, acdfg*). Подставляя полученные числа элементов различной размерности в уравнение (1) при значении  $n = 5$ , получаем:

$$6 - 15 + 20 - 15 + 6 = 2,$$

то есть уравнение Эйлера выполняется для *A*-политопа при  $n = 5$ . Это есть симплекс размерности 5. Теорема 2 доказана.

### ТЕОРЕМА 3

Размерность Fe-порфирина после присоединения атомов кислорода равна 6.

#### Доказательство

Первая координационная сфера после присоединения атомов кислорода дополняется одной вершиной *e* (рис. 5).

Купольность Fe-порфирина после присоединения атомов кислорода уменьшается, но утверждать, что она полностью исчезает, нельзя [6]. Поэтому отклонение вершины *g* от центра прямоугольника на рис. 5 качественно сохраняется. С учетом существенных различий геометрии и масс присоединяемых групп к атому железа сверху и снизу, вершины *e* и *b* изображены на рис. 5 не лежащими на одной прямой.

В политопе на рис. 5 (*B*-политоп) число элементов нулевой размерности увеличено по сравнению с *A*-политопом на одну вершину  $f_0(B) = 7$ . Это приводит к увеличению размерности политопа на 1, так как число ребер, исходящих из каждой вершины, тоже увеличено на 1. В *B*-политопе число элементов единичной размерности  $f_1(B) = C_7^2 = 21$  (ребра); число элементов размерности 2  $f_2(B) = C_7^3 = 35$  (треугольники); число трехмерных фигур  $f_3(B) = C_7^4 = 35$  (тетраэдры); число элементов размерности 4  $f_4(B) = C_7^5 = 21$  (симплексы размерности 4); число элементов размерности 5  $f_5(B) = C_7^6 = 7$  (симплексы размерности 5). Подставляя полученные значения элементов различной размерности в уравнение (1) при  $n = 6$ , получаем:

$$7 - 21 + 35 - 35 + 21 - 7 = 0,$$

то есть уравнение Эйлера для *B*-политопа выполняется при  $n = 6$ . Следовательно, *B*-политоп есть симплекс размерности 6. Теорема 3 доказана.

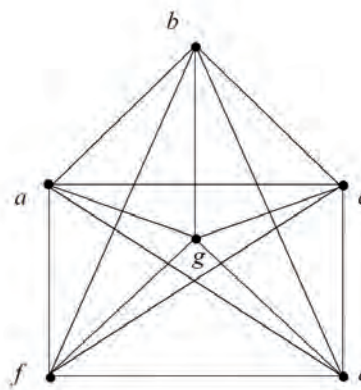


Рис. 4. Первая координационная сфера Fe-порфирина до связывания кислорода

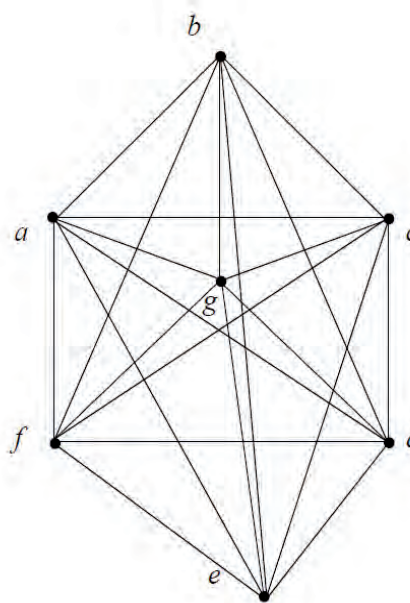


Рис. 5. Первая координационная сфера Fe-порфирина после присоединения атомов кислорода

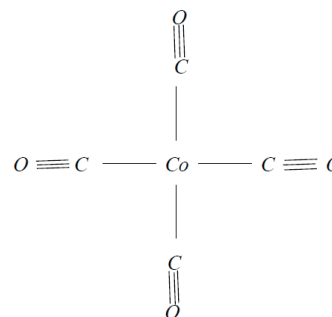


Рис. 6. Схема иона  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$

### Размерность иона $\text{Co}(\text{CO})_4^-$

В супрамолекулярной химии атомы или ионы металлов участвуют в создании межмолекулярных связей. Во введении упоминалось, что с ростом числа атомов в соединении может расти размерность соединения, достигая максимального значения при политопе типа симплекс.

Для иллюстрации этого утверждения рассмотрим ион  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ . Схема иона с центральным атомом кобальта представлена на рис. 6.

Структуру иона  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  можно составить из двух тетраэдров разного размера с общим центром, в котором расположен атом кобальта.

#### ТЕОРЕМА 4

Размерность иона  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  равна 8.

#### Доказательство

Обозначим каждый атом вершиной политопа. Соединяя каждый атом с другими до получения значения инцидентности вершин, равного числу исходящих из них ребер, получим изображение соответствующего политопа, показанное на рис. 7.

В этом случае инцидентность вершин ребрам равна 8, то есть на 1 меньше числа вершин. Назовем политоп на рис. 7  $C$ -политопом. У этого политопа число элементов нулевой размерности  $f_0(C) = 9$ ; число элементов единичной размерности  $f_1(C) = C_8^2 = 36$  (ребра); число элементов размерности 2  $f_2(C) = C_8^3 = 84$  (треугольники); число элементов размерности 3  $f_3(C) = C_8^4 = 126$  (тетраэдры); число элементов размерности 4  $f_4(C) = C_8^5 = 126$  (симплексы размерности 4); число элементов размерности 5  $f_5(C) = C_8^6 = 84$  (симплексы размерности 5); число элементов размерности 6  $f_6(C) = C_8^7 = 36$  (симплексы размерности 6); число элементов размерности 7  $f_7(C) = C_8^8 = 9$  (симплексы размерности 7); число элементов размерности 8  $f_8(C) = C_8^9 = 1$  (симплекс размерности 8). Теорема 4 доказана.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа является продолжением работ [2, 15], в которых было доказано, что размерность молекулы адамантана, составляющая основную часть элементарной ячейки алмаза, имеет размерность 4. Этим было дано объяснение экспериментально на-

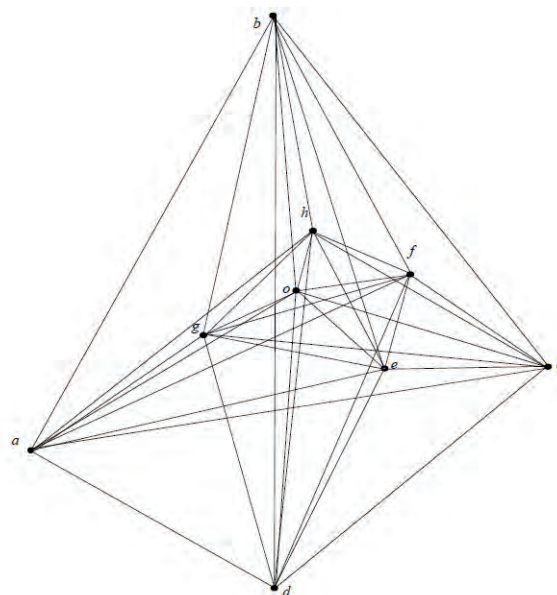


Рис. 7. Ион  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  – симплекс размерности 8

блюдаемым в решетке алмаза различным геометрическим фигурам. Такое разнообразие геометрических фигур и их ориентаций в локальной области есть основное свойство политопов высшей размерности. В данной работе в продолжение исследования пространств высшей размерности, начатого в [1, 12], доказано, что многие супрамолекулярные соединения, обеспечивающие жизнедеятельность живых организмов, имеют размерность выше 3. Так же как и в адамантане, это приводит к существованию разнообразия геометрических форм в локальной области пространства, что существенно для различных центров связывания, поскольку увеличивает возможности комплементарности молекул, важной для жизнедеятельности живых организмов. Таким образом, можно считать доказанным, что в живых организмах растений и животных присутствуют соединения высшей размерности, необходимые для их жизнедеятельности. Из этого также следует возможность разработки и дизайна молекул высшей размерности, влияющих на жизнедеятельность организмов.



### Литература

#### Список русскоязычной литературы

1. Жижин ГВ. Мир 4D. Санкт-Петербург: Политехника-сервис; 2014.
2. Жижин ГВ. О высших размерностях в природе. Биосфера. 2014;(4):313-318.
3. Лен Ж-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука; 1998.
4. Риман Б. Сочинения. М.: ОГИЗ; 1948.
5. Рохлин ВА, Фукс ДБ. Начальный курс топологии. Геометрические главы. М.: Наука; 1977.
6. Стил Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. М.: Академкнига; 2007.

#### Общий список литературы / Reference List

1. Zhizhin GV. Мир 4D. [Word 4D]. Saint Petersburg: Politekhnikha-Servis; 2014, p. 243. (In Russ.)
2. Zhizhin GV. [On higher dimensions in Nature]. Biosfera. 2014;(4):313-8. (In Russ.)
3. Len Zh.-M. Supramolekuliarnaya Khimiya: Kontseptsii i Perspektivy. Novosibirsk: Nauka, 1998. (In Russ., translated from: Lehn J-M. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. Weinheim: VCH, 1995.)
4. Riemann B. Sochineniya [Works]. Moscow: OGIZ; 1948. (In Russ., translated from German.)
5. Rokhlin VA, Fuks DV. Nachal'nyy Kurs To-

pologii. Geometrocheskiye Glavy. [Basic Course of Topology. Geometric Chapters]. Moscow: Nauka; 1977. (In Russ.)

6. *Stid DV, Etvud DL*. Supramolekuliarnaya Khimiya. Moscow: Akademkniga; 2007. (In Russ., translated from Steed JV, Atwood JL. Supramolecular Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons; 2000.)

7. *Coxeter HSM*. Regular Polytopes. New York: Makmillan; 1963.

8. *Grunbaum B*. Convex Polytopes. London: Springer; 1967.

9. *Lehn J-M*. La Chimie Supramoleculaire. La Recherche. 1981;(127):1213.

10. *MacMullen P, Shephard GC*. Convex Polytopes and Upper Bound Conjecture. Cambridge: Cambridge University Press; 1971.

11. *Poincare A*. Analysis Situs. J de Ecole Polyt. 1895;(1):1-121.

12. *Shevchenko VYa, Zhizhin GV, Mackay A*. On the structures of the quasicrystals in the high dimension space. In: Diudea MV, Nagy CL, eds. Diamonds and Related Nanostructures. Dordrecht, Heidelberg, New York, London: Springer; 2013: 311-20.

13. *Stringhem WI*. Regular figures in d-dimensional space. Amer J Math. 1880;(3):1-14.

14. *Weyl H*. Elementare theory der konvexon polyeder. Comm Math Helvetici. 1935;(7):290-306.

15. *Zhizhin GV, Khalaj Z, Diudea MV*. Geometrical and topological dimensions of the diamonds. In: Ashrafi AR, Diudea MV, eds. Distance, Symmetry and Topology in Carbon Nanomaterials. Dordrecht, Heidelberg, New York, London: Springer; 2015 (accepted for publication).

