

ИЗОМЕРИЯ КАК ОБЩЕНАУЧНОЕ ПОНЯТИЕ

Л.А. Серафимов, профессор, А.К. Фролкова, профессор,
В.М. Раева, старший научный сотрудник

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

e-mail: raeva@wwwcom.ru

Рассмотрение объектов различных областей знаний показало, что изомерия является общенаучным понятием. Приведены примеры, иллюстрирующие ее проявления в термодинамике гетерогенных равновесий и химической технологии.

Consideration of objects of various fields of knowledge has shown that isomerism is a general scientific concept. Examples illustrating its manifestation in heterogeneous equilibria thermodynamics and chemical technology are given.

Ключевые слова: изомерия, структура, существенные признаки, области знаний, диаграммы, схемы.

Key words: isomerism, structure, essential features, fields of knowledge, diagrams, schemes.

Обычно изомерию связывают со строением химических соединений и ее определение наиболее полно разработано в химии, где изомерами называют вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав (постоянные брутто-формулу и молекулярную массу), но различающиеся абсолютной стехиометрической конфигурацией молекул (характером соединения атомов и групп атомов в молекулах). Как следствие, изомеры имеют разные физические свойства и проявляют различия в химическом поведении. Иными словами, из одинакового набора элементов путем их различного взаимного расположения можно составить объекты, проявляющие разные свойства. Главной здесь является структура конкретного объекта или его форма, которой соответствует вполне определенный набор свойств.

Понятие структуры является общеметодологическим понятием и используется во многих областях знаний, но ни в одной из них это понятие полностью не раскрывается. В то же время оно способно отражать общие закономерности, присущие явлениям и предметам внешнего мира, что характерно для любой философской категории, т.е. понятие отражает только общие свойства и абстрагируется от частных признаков. Иными словами, категория структуры отражает не любые, а наиболее существенные признаки объекта и в этом смысле структура есть закон связи элементов.

Изомерия выражает существенную сторону структуры. Поэтому она не является частным понятием химии, а скорее относится к общенаучным понятиям. В данной работе рассмотрено явление изомерии в разных областях знаний: химии, физике, термодинамике гетерогенных систем, химической технологии, биологии.

Начнем рассмотрение с наиболее очевидных примеров изомерии в химии, для которой

изучение связей состав–строение–свойства является не просто познавательной целью, а задачей создания веществ с заранее заданными свойствами.

Изомерия в химии открыта К. Либихом в 1823 г.; в 1830 г. Я. Берцелиус ввел термин «изомерия» [1, 2]. А.М. Бутлеров сформулировал основные принципы современной структурной теории органических соединений и на их основании объяснил явление изомерии, высказав также идею о равновесной изомерии. Понятие изомерии уточнялось Пастером, Кекуле, Вант-Гоффом, Ван Лааром, Ле Белем, Кели и Корнером при разработке теории трехмерной пространственной структуры молекул [1, 2].

По предложению Руври с 1974 г. изомеры рассматриваются как индивидуальные химические соединения с идентичными молекулярными формулами, у которых различаются отдельные физические свойства и которые стабильны в течение промежутка времени больше, чем время измерения их свойств [3]. Последнее уточнение является весьма существенным, т.к. фиксируемая конфигурация молекулы может зависеть от используемого метода ее исследования. Для определения структуры молекул и их свойств существует набор физических методов, каждый из которых характеризуется конкретным временем воздействия на исследуемую молекулу (табл. 1).

Если перестановка ядер в молекуле происходит за время τ , большее, чем время измерения в данном экспериментальном методе τ^* , то появляется возможность зафиксировать отдельные изомерные формы. В противном случае, когда время перехода к другому изомеру меньше характерного времени экспериментального метода τ^* , изомерные формы неразличимы. В этом случае говорят о «нежестких» молекулах и употребляют термин «перестановочная» изомерия [3–5].

Таблица 1. Время воздействия метода исследования на молекулу [5].

№	Название метода	Характерное время τ^* , с
1	Дифракция электронов	10^{-20}
2	Дифракция нейтронов	10^{-18}
3	Дифракция рентгеновских лучей	10^{-18}
4	Ультрафиолетовые спектры	10^{-15}
5	Видимые спектры	10^{-14}
6	Инфракрасные спектры	10^{-13}
7	Спектры комбинационного рассеяния	10^{-13}
8	Электронный парамагнитный резонанс	$10^{-8} \div 10^{-4}$
9	Ядерный магнитный резонанс	$10^{-9} \div 10^{-1}$
10	Ядерно-квадрупольный резонанс	$10^{-8} \div 10^{-1}$
11	Месбауэровские спектры	10^{-7}
12	Молекулярные пучки	10^{-6}

Примечание: $\tau > \tau^*$ изомеры различимы, $\tau < \tau^*$ изомеры неразличимы.

Появление в будущем новых методов с меньшим характерным временем воздействия на молекулы, вероятно, позволит зафиксировать новые стабильные в малом временном промежутке изомеры.

Для «жестких» молекул известно несколько незавершенных классификаций изомеров. Трудность классификационной задачи связана с обилием форм изомерии в химии, которых известно уже более 30, и с невозможностью в ряде случаев провести четкую границу между различными формами изомерии. Сегодня известно

около 10 классификаций химических изомеров. Они все несовершенны. На рис. 1 приведена блок-схема основных форм химической изомерии, в основу которой положена классификация изомерии по Йеннену [6]. Стрелками показан переход от более общего понятия к конкретному. Если оба понятия связаны стрелками разной направленности, то понятия являются синонимами или частично перекрываются друг с другом. В последнем случае используется пунктирная линия связи.

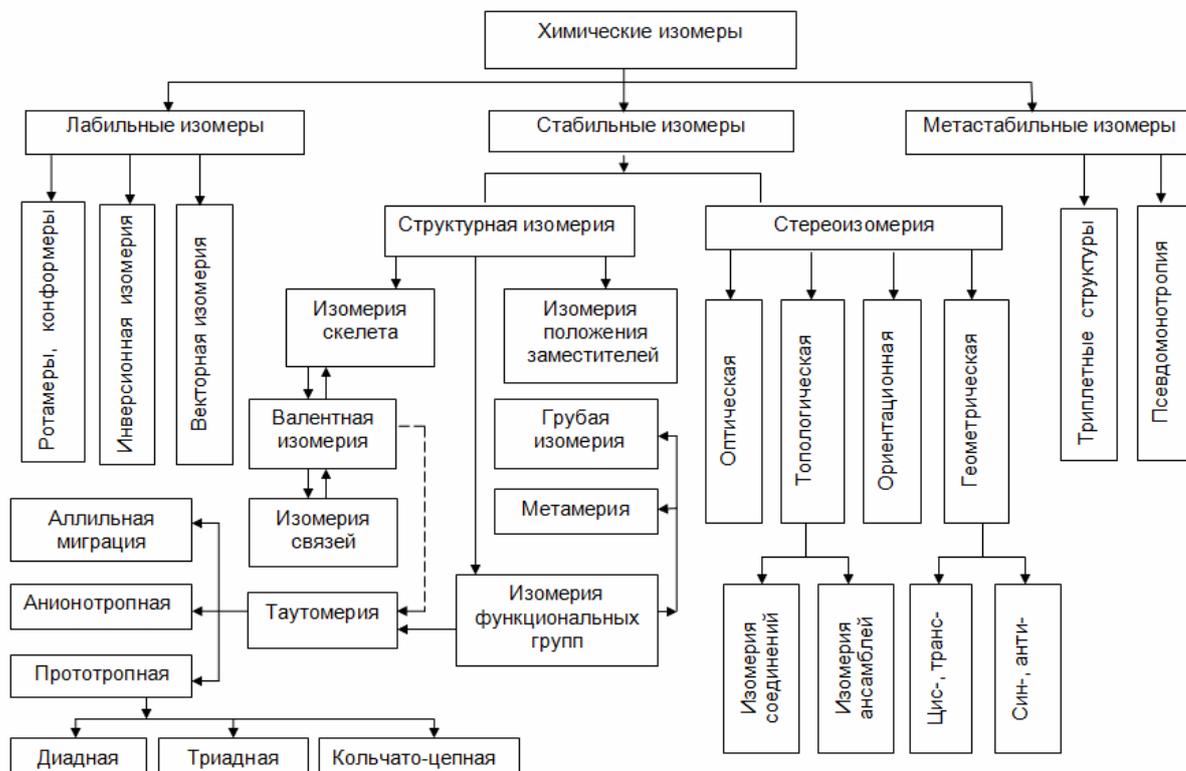


Рис. 1. Различные виды химических изомеров.

Основная трудность даже при использовании классификации эквивалентности заключается в том, что блок-схема в силу большого числа свойств изомеров, выступающих в качестве отличительных признаков, является

многомерной. Рассмотрим более подробно химические изомеры. Все изомеры химических соединений подразделяются на стабильные (устойчивые во времени), метастабильные (относительно устойчивые) и лабильные (неустой-

чивые во времени). К лабильным относятся, например, ротамеры [1, 7]. В дальнейшем будем рассматривать наиболее распространенные формы «стабильной» изомерии, а именно: структурную и стереоизомерию. Остановимся на некоторых видах изомерии, представленных на рис. 1.

Структурные изомеры часто называют изомерами строения, т.к. они отличаются способом связывания атомов в молекуле, т.е. отличаются своими графами. Особенность структурной изомерии – резкое возрастание числа возможных изомеров при увеличении числа атомов углерода, особенно в ациклической молекуле. В табл. 2 приведено количество изомеров углеродного скелета (скелетная изомерия) для алканов, первичных, вторичных и третичных алифатических спиртов, сложных эфиров и алкенов с разным числом атомов углерода (n) в алифатических углеводородных радикалах R_i . Курсивом выделено число стереоизомеров.

Структурная изомерия включает несколько типов изомерии, представленных на рис. 1. К структурной изомерии относятся также следующие ее виды, характерные для координационных соединений: ионизационная, гидратная (сольватная), лигандная и изомерия связей (не показаны на рис. 1)

Изомерия положения заместителей различает при одинаковом строении углеродного скелета положение одного или нескольких заместителей (1-хлорпропан и 2-хлорпропан) или групп (пирокатехин, резорцин, гидрохинон), подсчет числа изомеров такого типа подробно изложен в работе [8].

Существует несколько типов изомерии, традиционно называемой изомерией функциональных групп. Один из них различает изомеры, относящиеся к разным классам соединений: этанол $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ и диметилловый эфир $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$; уксусная кислота $\text{CH}_3\text{—COOH}$ и метилформиат H—(COO)CH_3 и т.п. (грубая изомерия структурных групп).

Таблица 2. Число структурных изомеров и стереоизомеров в разных классах органических соединений [4].

Структурная формула	n									
	1	2	3	4	5	10	15	20	25	
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	1	1	1	2	3	75	4347	366319	36797588	
	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>136</i>	<i>18127</i>	<i>3396844</i>	<i>749329719</i>	
$\text{R}_1\text{CH}_2(\text{OH})$	1	1	1	2	4	211	19241	2156010	269010485	
	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>551</i>	<i>110500</i>	<i>27012286</i>	<i>7333282754</i>	
$\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}(\text{OH})$	—	—	1	1	3	194	19181	2216862	281593237	
	—	—	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>768</i>	<i>162672</i>	<i>40807290</i>	<i>11247841224</i>	
$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}(\text{OH})$	—	—	—	1	1	102	10443	1249237	161962845	
	—	—	—	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>234</i>	<i>54920</i>	<i>14480699</i>	<i>4197332002</i>	
$\text{R}_1(\text{C}=\text{O})\text{OR}_2$	—	1	2	4	9	599	57564	6589734	832193902	
	—	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>10</i>	<i>1319</i>	<i>273172</i>	<i>67819756</i>	<i>18581123978</i>	
$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$	—	1	1	3	5	377	36564	4224993	536113477	
	—	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>6</i>	<i>895</i>	<i>185310</i>	<i>46244031</i>	<i>12704949506</i>	

Особым видом изомерии функциональных групп является таутомерия, характерная для химических соединений с разными функциональными группами, находящимися в равновесии и легко переходящими друг в друга под влиянием внешних условий. В равновесном состоянии вещество содержит одновременно молекулы нескольких изомеров. В термодинамическом отношении таутомеры ведут себя как один компонент. Это иллюстрируется правилом фаз Гиббса: $f = n - k - \phi + 2$ для реакции таутомеризации. Вариантность f открытой системы определяется с учетом числа компонентов n ($n = 2$), химических реакций k (здесь $k = 1$) и числа фаз ϕ (здесь $\phi = 2$). Таким образом, $f = 1$, т.е. достаточно закрепить давление или температуру кипения двухфазной смеси.

На рис. 1 перечислены возможные типы таутомерии. Прототропная таутомерия связана с миг-

рацией протона от одного атома к другому. Если переход осуществляется к соседнему атому, то имеет место диадная таутомерия, если через атом, то триадная. Аниотропная таутомерия связана с переходом аниона. Наиболее важные типы таутомерии подробно рассмотрены в работе [4].

Как уже отмечалось, не всегда можно выделить четкую границу между видами изомерии. В качестве примеров приведем уже упомянутую таутомерию и метамерию. Последняя обусловлена различным положением гетероатома в цепи алифатического соединения (например, метилпропиловый и диэтиловый эфиры) или положением двойной связи (кетонольная изомерия). Многие из таких пар соединений таутомерны. Другой пример: валентная изомерия проявляет одновременно признаки изомерии связей и скелетной изомерии. Помимо различного расположения атомов у валентных изомеров фиксируются разные межъядерные

расстояния и валентные углы. На рис. 2 вполне оправдано и другое название для этого типа изомерии – изомерия связи.

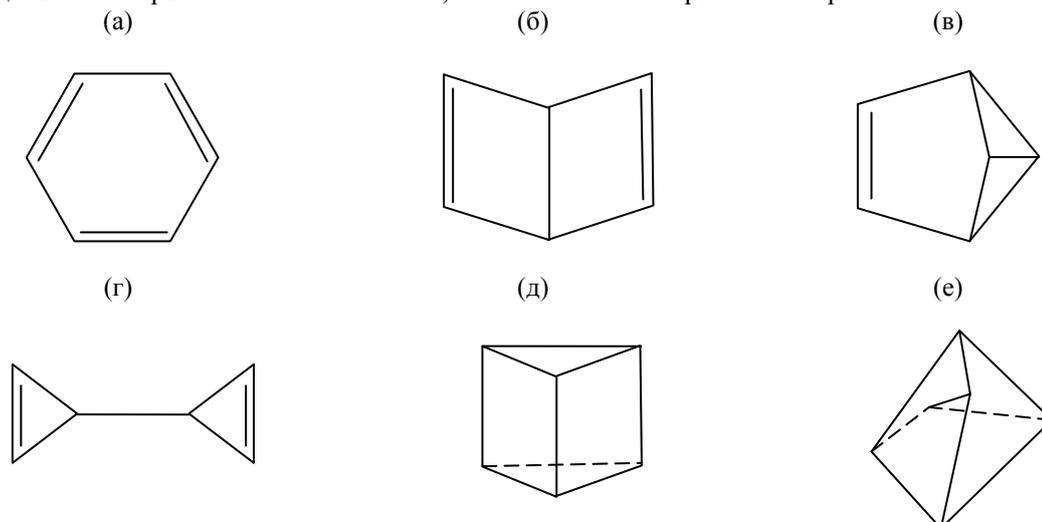


Рис. 2. Валентные изомеры бензола [3]: а) бензол; б) бензол Дьюара; в) бензовален; г) бициклопропенил; д) бензпризман; е) бензмебиустриптан.

Структурная изомерия химических соединений является наиболее распространенной и изученной. По мере развития стереохимии стали различать и пространственную (стерео-) изомерию (рис. 3). Она состоит из оптической, геометрической, ориентационной и топологической изомерии (рис. 1). Стереои́зомерия обусловлена

различиями в пространственном расположении различных атомов и групп атомов в молекулах при одном и том же порядке их связей между собой. Стереои́зомерия распространена в органических соединениях и в неорганических комплексных соединениях.

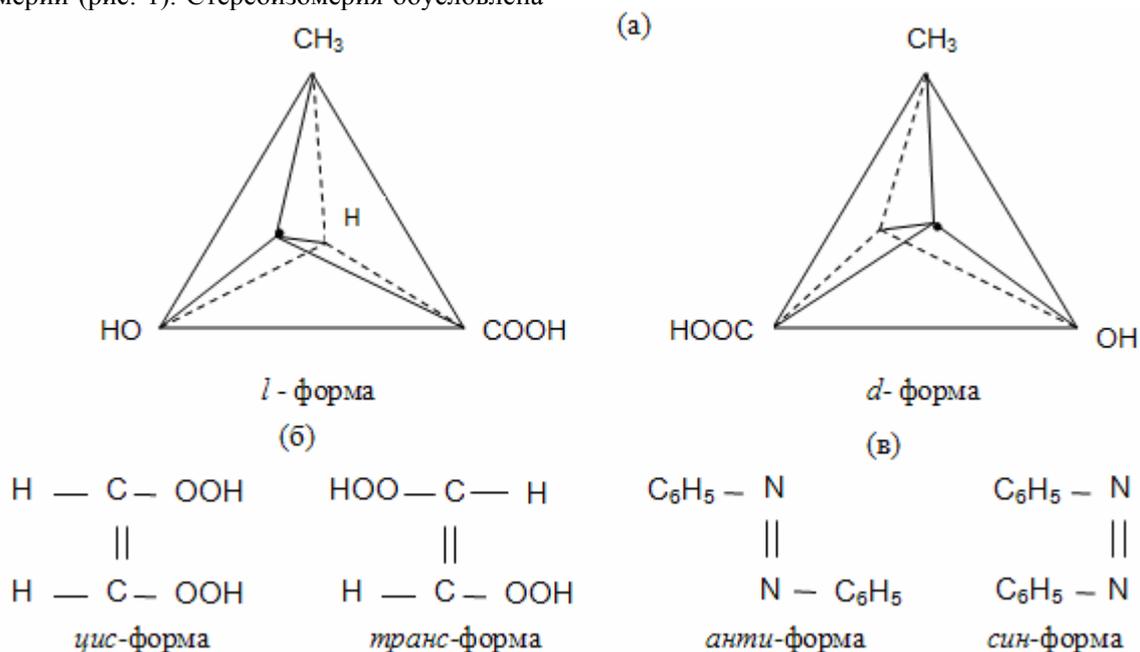


Рис. 3. Примеры стереоизомеров:

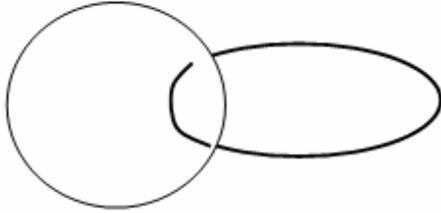
а) молочная кислота; б) малеиновая и фумаровая кислоты; в) азобензол.

В молекулах оптических изомеров имеется, по крайней мере, один асимметричный атом углерода C^* , соединенный с четырьмя различными атомами (группами атомов) (рис. 3а). Число возможных изомеров определяется числом асимметричных атомов углерода как 2^{C^*} . При $C^*=1$ изомеры являются зеркальным отражением друг друга (неидентичные структуры при отображении в плоском зеркале), все изомеры являются энантиомерами (l- и d-формы

ориентации в пространстве фрагментов молекулы молочной кислоты). У энантиомеров физические свойства обычно одинаковы, а различаются они только вращением плоскости поляризации. При $C^*>1$ появляются дополнительные оси асимметрии и у стереоизомеров появляются различия и в других свойствах.

Геометрическая изомерия обычно проявляется у соединений с двойными связями или плоскими циклами, исключая свободное

вращение вокруг двойной связи или связи цикла. Геометрические изомеры существуют в виде цис- и транс-форм (рис. 3б). Такие изомеры, как правило, существенно отличаются свойствами. Другую группу геометрических изомеров составляют син- и анти- изомеры (рис. 3в). Молекулы изомеров содержат группы ($-N=N$) и ($>C=N-$). Геометрическая изомерия



встречается у комплексов двухвалентной платины, несимметричных кетоксимов, диазосоединений.

Пример топологических изомеров приведен на рис. 4. Для того чтобы получить изомер катенана, необходимо разорвать химическую связь в одном из колец и замкнуть ее вновь так, чтобы получились два незамкнутых кольца.

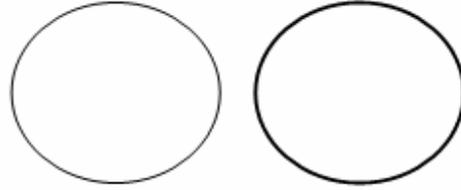


Рис. 4. Простейшие изомеры катенана.

Нам не известны другие монографии или обзорные работы, за исключением [3], в которых бы рассматривались теоретические аспекты изомерии химических соединений. В литературе обсуждаются, как правило, отдельные ее виды.

В физике известна изомерия атомного ядра: ядро атома с определенными атомным и массовым числами может существовать в двух и более формах, каждому изомеру соответствует свой минимум потенциальной энергии U , минимумы разделены потенциальными барьерами (рис. 5). Для разных изотопов минимумы на зависимости потенциальной энергии от параметра деформации атомного ядра ε выражены более или менее отчетливо. В пределе форма ядра колеблется около шарообразной формы. Изомерные ядра различаются радиоактивными свойствами [9].

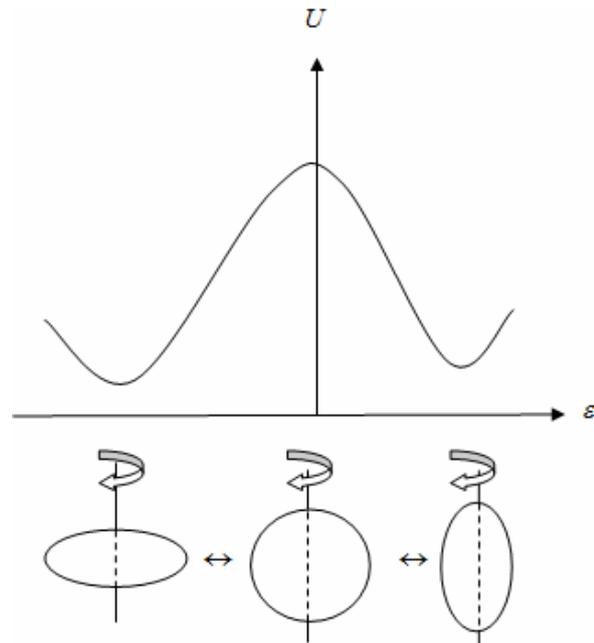


Рис. 5. Изомерия ядра атома [9].

Перейдем к рассмотрению изомерии в системах гетерогенного равновесия, в частности, в системах жидкость – твердое тело. Известно, что существует 47 отличных друг от друга простых кристаллических форм, различное сочетание которых приводит к образованию кристаллов сложных форм. Выдающимся ученым В.С. Федоровым (1853-1910) была разработана общая классификация пространственных кристаллических решеток (на основе теории симметрии им было установлено существование 230 типов кристаллов) и дано начало кристаллохимическому анализу [10].

С изомерией и симметрией тесно связаны такие понятия как изоморфизм и полиморфизм [1]. В 1819 г. Мигерлихом было обнаружено, что близкие по химическому составу вещества кристаллизуются в одинаковых формах (изоморфизм). В 1822 г. этим же ученым был открыт полиморфизм: твердые и жидкие кристаллы существуют в двух или нескольких формах с различными кристаллическими структурами и свойствами при одном и том же составе [2]. Классический пример – углерод в форме графита, алмаза, фуллерена и лондсдейлита.

Приведем примеры изомерии, встречающиеся у других объектов. Первый относится к области гетерогенных равновесий – диаграммы фазового равновесия двухфазных систем жидкость–пар. Известно, что используя термодинамико-топологический анализ [11–15], возможно определить число данных диаграмм для любого числа компонентов.

На примере диаграмм открытого равновесного испарения трехкомпонентных систем жидкость – пар можно проиллюстрировать вид изомерии, обусловленный возможностью различного взаимного расположения особых точек. В трехкомпонентных системах реализуются только особые точки типа седло S и узел N . Для трехкомпонентных систем с не более чем одной точкой на открытом элементе концентрационного симплекса имеется всего 16 типов диаграмм открытого равновесного испарения, отличающихся числом особых точек типа узел и седло [16]. Учет изомерных диаграмм, различающихся взаимным расположением особых

точек типа узел и седло, приводит к возрастанию числа диаграмм до 26, если траектории не ориентированы (рис. 6) [13]. По сути, изомерами положения особой точки являются

подтипы диаграмм: 3.3.1-3а, 3.3.1-3в и 3.3.1-3с; 3.2.1-2а и 3.2.1-2в; 3.2.0-2а, 3.2.0-2в и 3.2.0-2с и т.д. Изомерия положения особых точек проиллюстрирована также рисунком 7а.

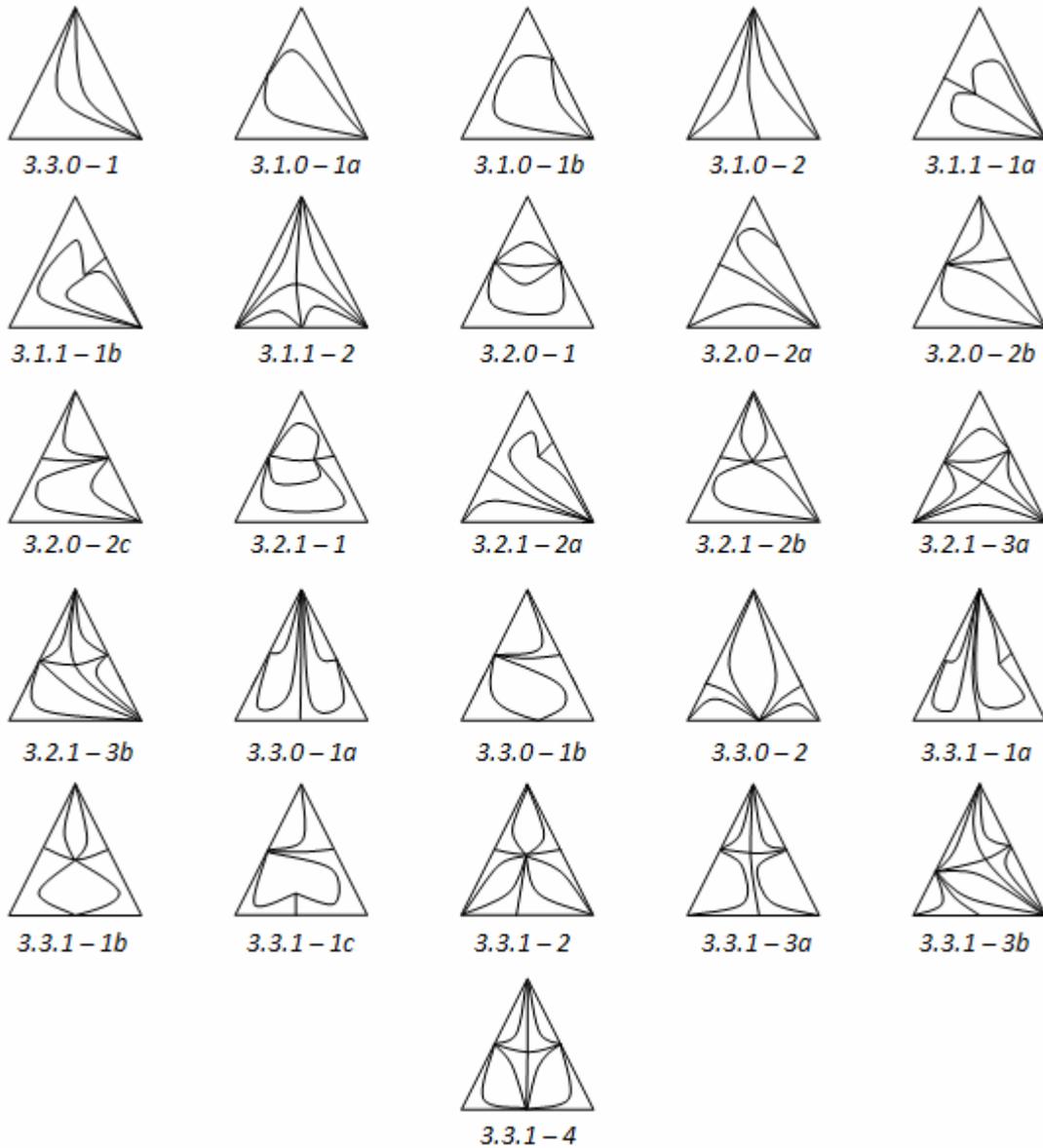


Рис. 6. Диаграммы открытого равновесного испарения трехкомпонентных смесей с неориентированными траекториями [15].

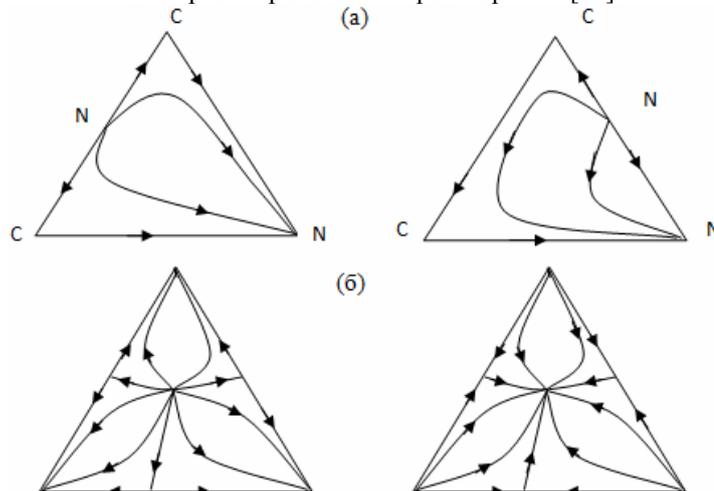


Рис. 7. Изомерия диаграмм открытого равновесного испарения трехкомпонентных систем: а) положения особых точек; б) ориентации траекторий.

Диаграммам открытого равновесного испарения трехкомпонентных (и в целом многокомпонентных) систем присущ еще один, принципиально новый вид изомерии: ориентации траекторий. Его наличие обусловлено разными индексами Пуанкаре для особых точек. Знак индекса Пуанкаре i равен произведению знаков собственных чисел матрицы первого приближения динамической системы открытого равновесного испарения: $sign i = sign \Pi \lambda_i$. Для неустойчивого узла $\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0$; для устойчивого узла $\lambda_1 > 0, \lambda_2 > 0$; для седла – знаки λ противоположны [10, 11]. Если изменить все знаки особых точек на противоположные, то седла останутся сед-

лами, а устойчивые узлы станут неустойчивыми и наоборот (рис. 7б). Из 26 диаграмм, представленных на рисунке 6, имеют изомеры такого вида 23 диаграммы (диаграммы – антиподы). Таким образом, при учете ориентации траекторий имеем 49 диаграмм открытого равновесного испарения трехкомпонентных систем.

Изомерия, обусловленная различной ориентацией траекторий, наблюдается также в бинарных биазеотропных системах (рис. 8). Диаграммы-изомеры в данном случае различаются механизмами образования биазеотропии: через внутренний или граничный тангенциальный азеотроп.

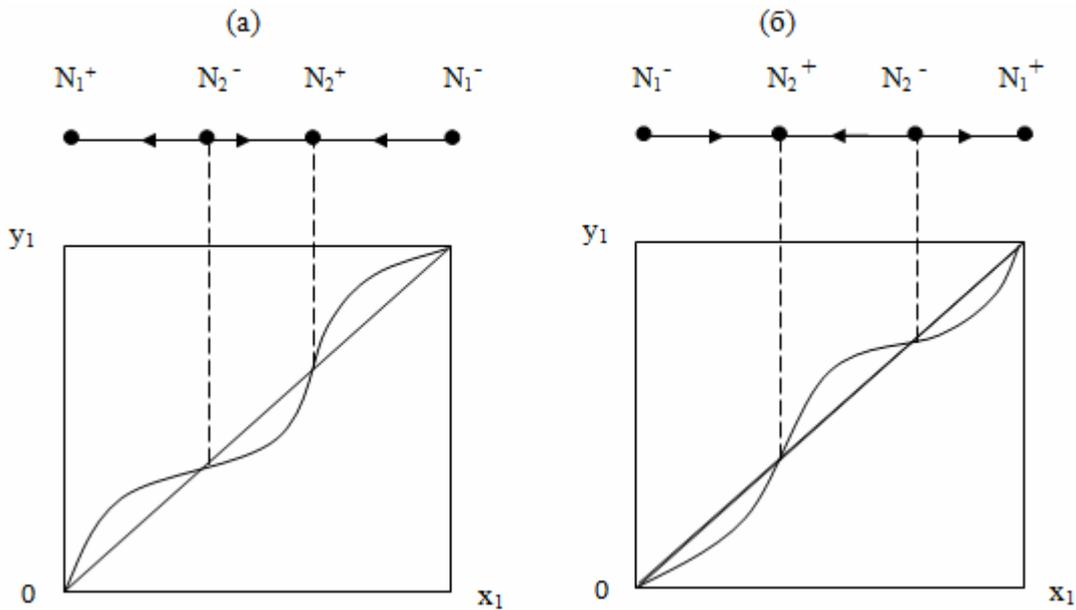


Рис. 8. Диаграммы – изомеры бинарных смесей с различными механизмами появления биазеотропии: а) через внутренний тангенциальный азеотроп; б) через граничный тангенциальный азеотроп.

Число возможных «изомерных» диаграмм резко возрастает как при увеличении числа компонентов, так и при увеличении числа особых точек на элементе концентрационного симплекса. Например, в случае биазеотропных систем существует уже 74 типа диаграмм открытого равновесного испарения трехкомпонентных систем (без диаграмм-антиподов) [17]. Аналогичная картина наблюдается в четырехкомпонентных моноазеотропных смесях.

Необходимо отметить, что при использовании траекторий, в каждой точке которых градиент является касательным вектором, любое свойство скалярной природы σ тех же трехкомпонентных смесей также реализует диаграммы, содержащие особые точки типа узел и седло [18, 19]. Поэтому и на примере диаграмм скалярных свойств также можно проиллюстрировать изомерию положения особых точек (рис. 9а). В топографической системе узлу соответствует эллиптическая точка $N_k \Leftrightarrow \mathcal{E}_k$, а седлу – гиперболическая точка $C_k \Leftrightarrow \Gamma_k$. Здесь k – компо-

нентность особой точки. Другой вид изомерии диаграмм скалярных свойств условно можно назвать топографическим (рис. 9б): число и тип особых точек одинаковы, но каждая из них в диаграмме-антиподе характеризуется противоположным значением (максимум или минимум выделены тонированием).

Перейдем к рассмотрению изомерии в химической технологии, где любая технологическая схема может быть представлена неким графом, в котором аппараты являются вершинами, а потоки – ребрами. В 1960 г. С.В. Львов представил уравнение, определяющее число вариантов Z технологических схем ректификационного разделения n -компонентных азеотропных смесей [20]:

$$Z = \frac{[2(n-1)]!}{(n-1)!n!} \quad (1)$$

Позднее в работе [21] уравнение (1) было строго обосновано с помощью производящей функции Пойя [22, 23].

При заданном n все варианты схем содержат

Таблица 3. Число схем ректификационного разделения зеотропных многокомпонентных смесей.

№	n	Линейные структуры	Билинейные структуры	Число корневых вершин в разветвленных структурах			Общее число
				1	2	3	
1	2	1	—	—	—	—	1
2	3	2	—	—	—	—	2
3	4	4	1	—	—	—	5
4	5	8	4	2	—	—	14
5	6	16	12	14	—	—	42
6	7	32	32	64	4	—	132
7	8	64	80	240	45	—	429
8	9	128	192	800	300	10	1430
9	10	256	448	2464	1540	54	4862

Результаты анализа уравнения (1) приведены в табл. 3 [24].

Из данных табл. 3 видно, что число вариантов технологических схем является, по существу, числом скелетных изомеров, различающихся структурой графа. Как и в случае скелетной изомерии алифатических углеводородов (табл. 2), число структур графов резко возрастает при увеличении числа разделяемых

компонентов: для n=12 число вариантов достигает уже 58786.

На рис. 11 представлены изомеры схем разделения четырехкомпонентной зеотропной смеси: постоянным является число разделяемых компонентов и, соответственно, число ректификационных колонн. Однако каждый вариант характеризуется своим порядком выделения продуктовых потоков и собственными энергетическими затратами на его осуществление.

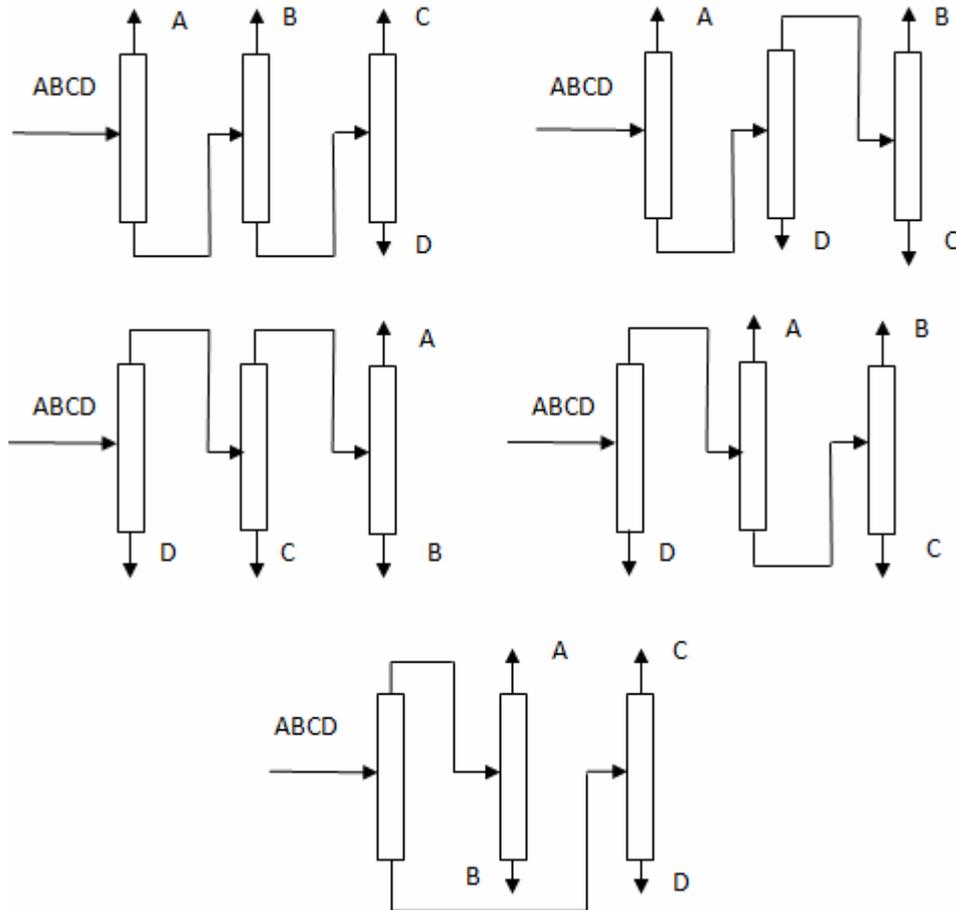


Рис. 11. Варианты технологических схем ректификации четырехкомпонентных зеотропных смесей (структурная изомерия).

Для разделения бинарных и многокомпонентных азеотропных смесей используются

однородные ректификационные комплексы или неоднородные (гибридные) комплексы разделения

ния, в аппаратах которых протекают разные массообменные процессы (ректификация и экстракция, ректификация и первапорация и т.д.) [25, 26]. Разделительные комплексы также могут быть «изомерными» (рис. 12). В данном случае можно говорить о зеркальной изомерии, причиной которой является изомерия ориентации траекторий открытого равновесного испарения в бинарных азеотропных смесях с положительным или отрицательным азеотропом.

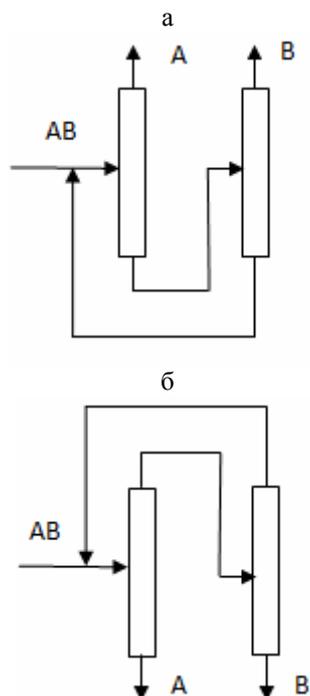


Рис. 12. Однородные ректификационные комплексы разделения бинарных смесей с варьированием давления:
а) смесь с отрицательным азеотропом;
б) смесь с положительным азеотропом.

Явление изомерии известно и для высших по сравнению с химической форм организации

материи. Речь идет о биологической изомерии [27]. Если под компонентами биоизомерии понимать надмолекулярные образования, выполняющие определенную физиологическую функцию и образующие связную структуру, то биоизомерами называют живые системы, состоящие из одинаковых компонентов и различающиеся их расположением. Весьма распространенным является энантиоморфизм, т.е. существование систем с левой и правой асимметрией (рис. 13).

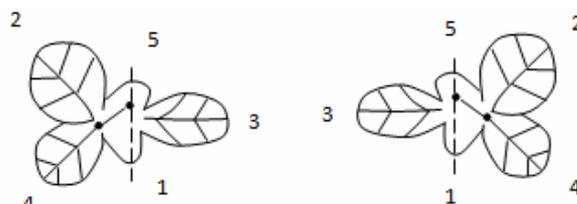


Рис. 13. Правая и левая формы культуры табака [4].

Известны попытки объяснить биологическую изомерию на основе молекулярной структуры или стереохимической специфичности протоплазмы клеток. Пока они не увенчались успехом, хотя доказано, что все типы биоизомерии задаются генетически.

Рассмотрение объектов, для которых характерна изомерия, можно продолжить. В частности, не рассмотрены различные системы электротехники, полупроводниковые системы, потенциальные поверхности квантовой химии и многие другие области. Вместе с тем, приведенных примеров достаточно для вывода, что изомерия является общенаучным понятием и охватывает, по-видимому, все области знаний. Характерно, что в любом случае это явление приводит к резкому возрастанию числа различных объектов при увеличении числа элементов, их составляющих.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Советский энциклопедический словарь / Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1984. 160 с.
2. Биографии великих химиков / Под ред. К. Хайнига. Пер. В.А. Крицмана / Под ред. Г.В. Быкова, С.А. Погодина. – М.: Мир, 1981. 386 с.
3. Rouvray D.H. Isomer enumeration methods // Chem. Soc. Rev. 1974. V. 3. P. 355–372.
4. Сланина З. Теоретические аспекты явления изомерии в химии / Пер. с чеш. под ред. В.Г. Дашевского. – М.: Мир, 1984. 168 с.
5. Muetterties E.L. Lability of oxygen atoms in metal carbonyls // Inorg. Chem. 1965. № 4. P. 1841.
6. Jennen J.J. // Ind. Chem. Belge. 1954. V. 19. P. 1051.
7. Соколов В.И. Химическая топология. – М.: Знание, 1981. 64 с.
8. Папулов Ю.Г. Симметрия молекул. – Калинин: Изд-во Калининского университета, 1979. 84 с.
9. Поликанов С.М. Изомерия формы атомных ядер. – М.: Атомиздат, 1977. 200 с.
10. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. 776 с.
11. Серафимов Л.А. Построение технологических схем ректификации многокомпонентных неидеальных смесей: дис. ... д-ра техн. наук. – М.: МИТХТ, 1968. 373 с.

12. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных азеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–85.
13. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351–1365.
14. Серафимов Л.А. Современное состояние термодинамико-топологического анализа // Теор. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 3. С. 708–714.
15. Серафимов Л.А. Классификация фазовых портретов реальной периодической дистилляции // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 2. С. 151–158.
16. Гуриков Ю.В. Некоторые вопросы структуры диаграмм двухфазного равновесия жидкость–пар тройных гомогенных растворов // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 9. С. 1980–1996.
17. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Принципы классификации диаграмм различных типов биазеотропных тройных смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 5. С. 854–863.
18. Серафимов Л.А., Раева В.М. Анализ диаграмм состав–свойство многокомпонентных жидких смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 235–242.
19. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Нелокальные закономерности диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 605–613.
20. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. 166 с.
21. Серафимов Л.А., Мозжухин А.С., Науменкова Л.В. Определение числа вариантов технологических схем ректификации n -компонентных зеотропных систем // Теор. основы хим. технологии. 1993. Т. 27. № 3. С. 292–295.
22. Виленкин Н.Я. Комбинаторика. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1969. 323 с.
23. Холл М. Комбинаторика / Пер. с англ. С.А. Широковой; под ред. А.О. Гельфонда и В.Е. Тараканова – М.: Мир, 1970. 424 с.
24. Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Графометрия технологических схем ректификационного разделения многокомпонентных зеотропных смесей.– М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1995. 63 с.
25. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 193–201.
26. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. – М.: Владос, 2010. 192 с.
27. Касинов В.Б. Биологическая изомерия. – Л.: Наука, 1973. 268 с.