

УДК 519.17

Н.В. Третьякова

Инновационный Евразийский университет (г. Павлодар)

E-mail: nvonr@mail.ru

М.С. Бокаева, магистр естественных наук

Инновационный Евразийский университет (г. Павлодар)

E-mail: muni_r@mail.ru

Применение теории графов в классической теории строения веществ

Аннотация: Изучение строения вещества – одна из основных задач химии. Решить проблему можно с помощью теории графов, которая позволила найти неожиданный способ решения для нашей логической задачи. Таким образом, целью нашей статьи стало освоение теории графов для построения структурных формул молекул органических соединений.

Прогнозирование химических реакций, возможность систематизации и изучения сущности основных химических понятий, таких как структура, конфигурация атомов и молекул, конформация, изомерия, и, несомненно, квантово-механическая основа взаимодействия молекул – все это возможно с помощью химических графов.

Теория графов позволяет нестандартным способом подойти к проблеме построения структурных формул молекул органических соединений.

Ключевые слова: граф вершина, ребра, степень, валентность, цепь, мост, цикл, дерево, ранг, изоморфизм, изомерия.

Язык теории графов на сегодняшний день широко используется в экономике, теории планирования и управления, теории игр, исследовании операций, линейном и динамическом программировании, электронике, электротехнике, социологических исследованиях, математической лингвистике, химии, современной биологии и медицине. Такие отрасли математики, как теория множеств, комбинаторика, топология, теория вероятностей, теория информации, теория групп, теория структур, линейная алгебра, теория конечных автоматов, обслуживает теория графов. Использование математики в исследованиях по химии можно связать с направлениями, позволяющими выстроить математическую модель химических явления.

Можно выделить два основных пути, по которым методы теории графов проникали в теоретическую химию. Первый из них был инициирован классической теорией химического строения. Классическая теория химического строения, которая в основном сформировалась в конце XIX в., дала возможность на основании формулы получать надежную информацию о физико-математических свойствах соединений различных классов. Химия остро нуждалась в создании специального языка, т.е. номенклатуры химических соединений. Это и привело к необходимости использования в химическом строении органических веществ методов более детального анализа с использованием математических графов.

В классической теории химического строения вещества молекулу можно представить системой, состоящей из эффективных атомов. Стабильность молекулы зависит от характера попарных взаимодействий эффективных атомов. Химические связи можно выделить, как главные взаимодействия между атомами, которые позволяют существовать молекуле как единому целому [1].

Понятие «валентность химических элементов» лежит в основе более подробной классификации этих взаимодействий. Для любого эффективного атома возможно сопоставление с определенным символом химического элемента и определения для него некоторого целого числа (валентности), которое является характеристикой атома в образовании химических связей. Предполагается, что при образовании химических связей каждым партнером используется одинаковое число валентности. Такая величина характеризует кратность связи. Молекулы можно изобразить мульти-графом, у которого вершины – это эффективные атомы, а ребра – химические связи, причем кратности связи n отвечает n ребер.

Энтальпия образования молекул и другие скалярные и векторные свойства, классическая теория химического строения веществ могут быть приблизительно изображены вкладами, вносимыми эффективными атомами $H(\mathcal{E}_i)$, химическими связями $H(\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j)$ и парами непосредственно не связанных между собой атомов $H'(\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j)$.

Самый простой способ заключен в учете распределения валентностей атома по связям. Поэтому в символ химического элемента, определяющий тип атома, можно добавить необходимую информацию третьим индексом p , который характеризует распределение валентностей. Для углерода валентности могут распределяться так, как указано на рисунке 1 а (тип атома указан в скобках $\mathcal{E}^{z,q,p}$).

С помощью анализа экспериментальных данных, используя равновесную геометрию молекул, смогли найти и установить закономерность в изменениях валентных углов, длину связей, углы

внутреннего вращения, которые зависят от типа связи и характера ближайшего окружения атома (рисунок 1).

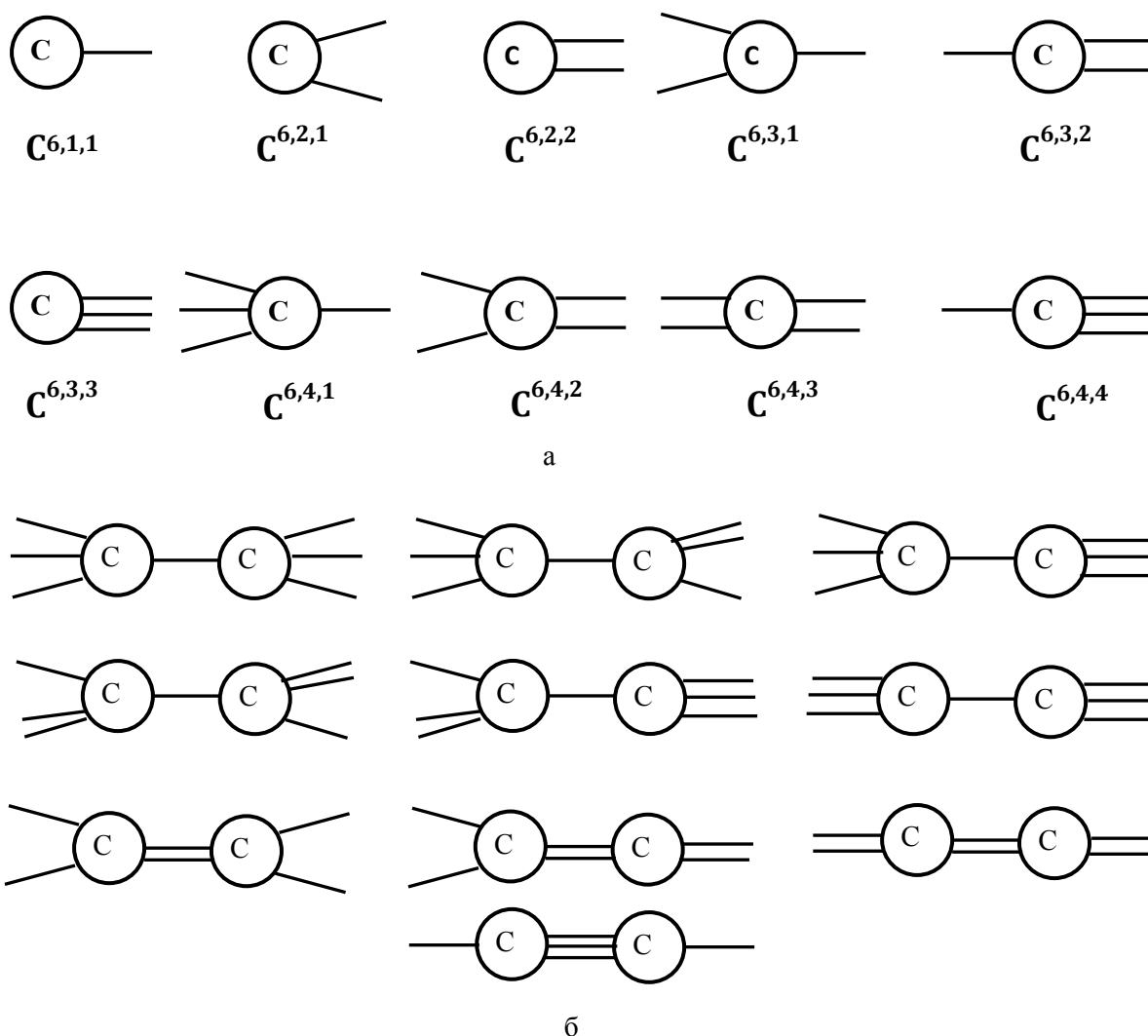


Рисунок 1 – Классификация связей С-С в органических молекулах

Эти закономерности позволяют приблизительно оценить по структурным формулам геометрические, энергетические и другие физико-химические свойства молекул. Например, в случае связей С-С средние значения длин связей С-С определяются с точностью до 0,02-0,03 Å⁰ только по типу связи.

Молекулярный граф демонстрирует только лишь структуру молекулы и особенности ее геометрии. Например, изучим молекулы, для которых возможно применять только плоскую реализацию графов, чтобы описать их структуру. Простейшим системам такого типа соответствуют древообразные МГ.

Метан и его гомологи являются типичными представителями молекул с древообразным графом. В молекулярном графе есть только вершины степени 1 и 4. Это ядра атомов водорода и углерода, соответственно. Общая эмпирическая формула предельных углеводородов C_nH_{2n+2}. Молекулярные графы этих соединений при n ≤ 4 изображены на рисунке 2 а.

Для n=4 получены два неизоморфных графа, им отвечают два предельных углеводорода: бутан и изобутан. В случае n=5 (пентан) существует уже три изомера, при увеличении n число изомеров алканов резко возрастает.

Например, при n=20, в принципе, возможно существование 366319 изомеров. Локальную геометрию предельных углеводородов в общих чертах можно восстановить с помощью графов описанного выше типа. В каждой вершине четвертой степени находится атом углерода, другие атомы с ним связаны с тетраэдрическим расположением. Подробно описать такие структуры достаточно трудно потому, что уже у этана атомы водорода разных групп CH₃ взаимно расположены не однозначно. Это

может быть устранено с помощью квантово-химических расчетов или расчетов по методу атом-атом потенциалов (рисунок 2 а-в).

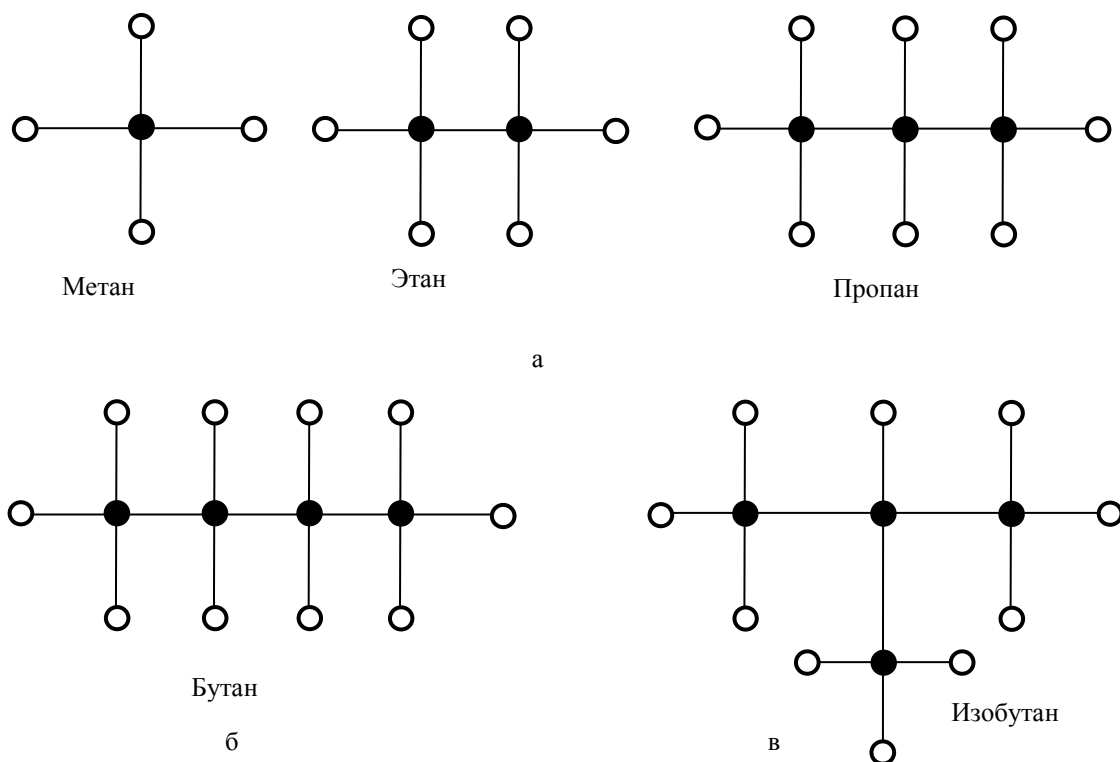
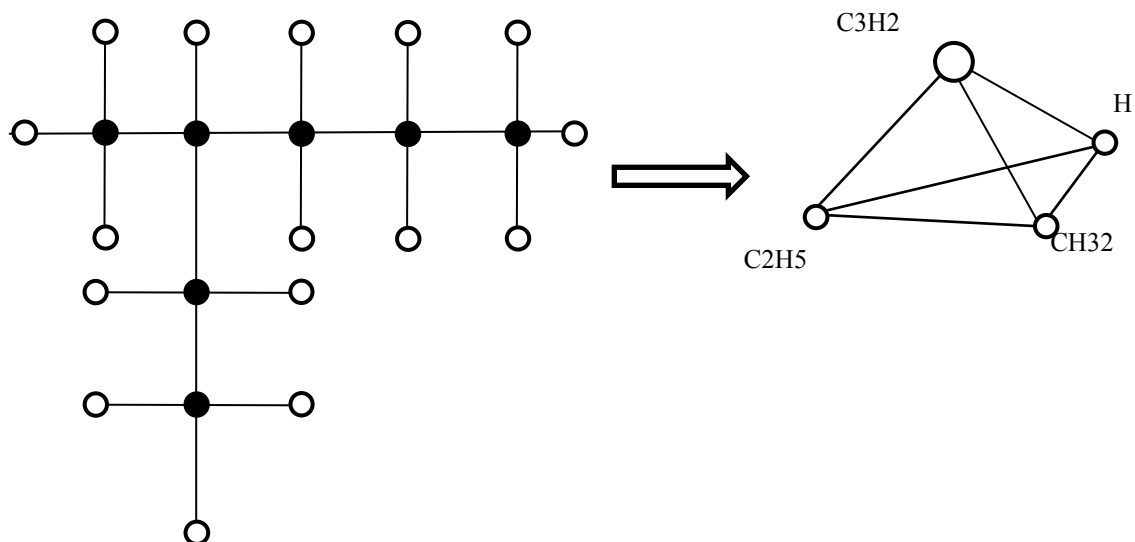


Рисунок 2 а-в –
Некоторые типы молекулярных структур

Молекулу алканов с общей формулой C_nH_{2n+2} при $n < 2$ можно представить, как молекулу метана CH_4 , в которой некоторые из атомов водорода замещены на радикалы углеводородов с общей формулой C_nH_{2n+2} . В случае когда $n=7$ возможно получить изомер, у которого все радикалы различны. Его изображает граф на рисунке 3 а, б.



а – молекулярный граф, б – молекулярная топологическая форма

Рисунок 3 – Графические способы описания структуры молекулы 2-этилпентала

Упростив детали структуры тетразамещенной молекулы метана, сопоставив каждому из лигандов всего лишь одну вершину в молекулярном графе, воспользуемся тетраэдром для описания тетразамещенного метана, который является его молекулярной топологической формой.

В случае молекул этиленовых углеводородов молекулярные графы содержат вершины степени три (углерод) и степени единица (водород). Общая формула таких соединений C_nH_{2n} . Молекулы C_nH_{2n} в основном состоянии обычно являются плоскими. Каждый атом углерода характеризуется тригональным окружением. В этом случае могут существовать транс- и цис- изомеры. При $n \geq 1$ структура изомеров получается достаточно сложной (см. рисунок 4а).

Молекулы с циклическими фрагментами, структуру которых возможно описать с помощью молекулярных графов, с вершинами степени четыре и вершинами степени один, так же существуют в природе. Типичный представитель циклических углеводородов – это циклогексан (C_6H_{12}) (см. рисунок 4б). Обычно циклогексан можно описать в виде МГ в перспективном изображении без учета атомов водорода, опустив вершины степени единица. У него существует три поворотных изомера.

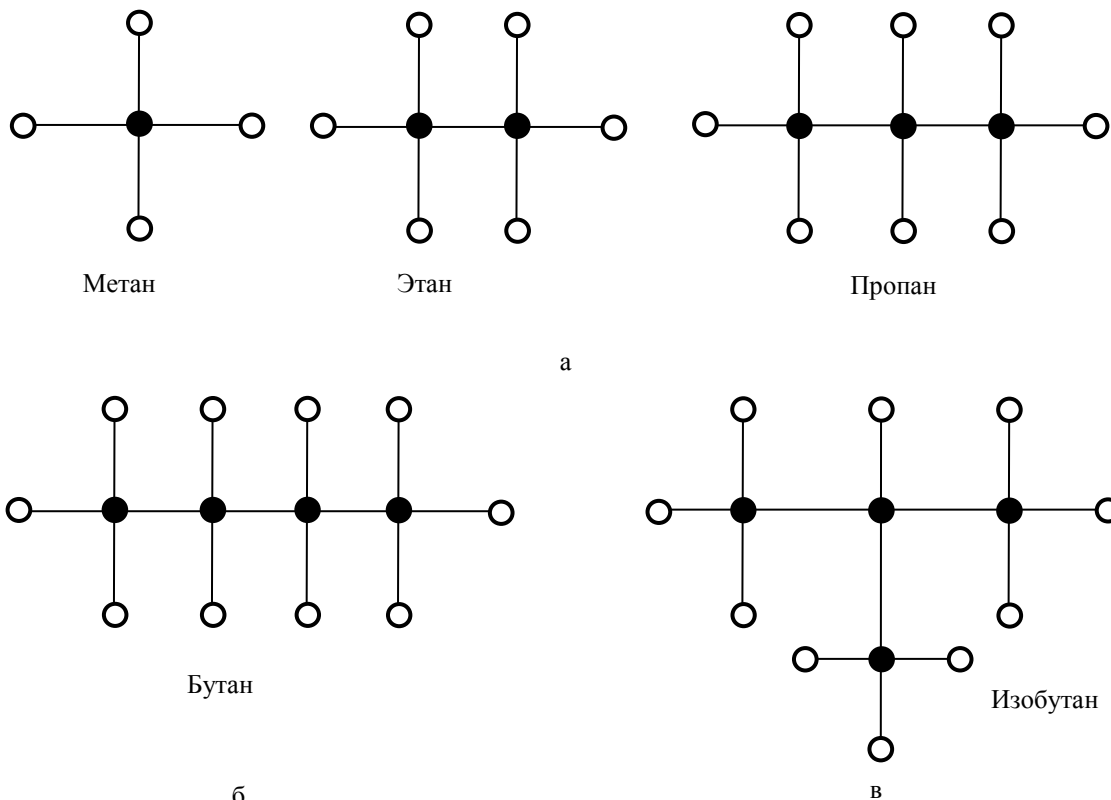


Рисунок 4 а-в – Некоторые типы молекулярных структур

У молекулярных графов с циклическими подграфами есть только вершины степени три и единица. Например, один из представителей этого класса химических соединений, ароматический углеводород, бензол. Из полициклических систем отметим важный класс полифениловых углеводородов. МГ дифенила – простейшей системы этого класса – представлен на рисунке 4в (вершины степени 1 опущены). Если шестичленных циклов существует более двух, то полифенилы могут образовывать различные изомеры. Например, при $n=3$ возможны три изомера: пара-, орто-, и мета- дефинилбензол (см рисунок 4 г).

В газовой сфере, в молекуле дефинила, плоские шестичленные циклы повернуты друг относительно друга примерно на 42° , поэтому и существуют два стереоизомера, соответствующие фрагментам винтовых поверхностей с правой или левой ориентацией в пространстве.

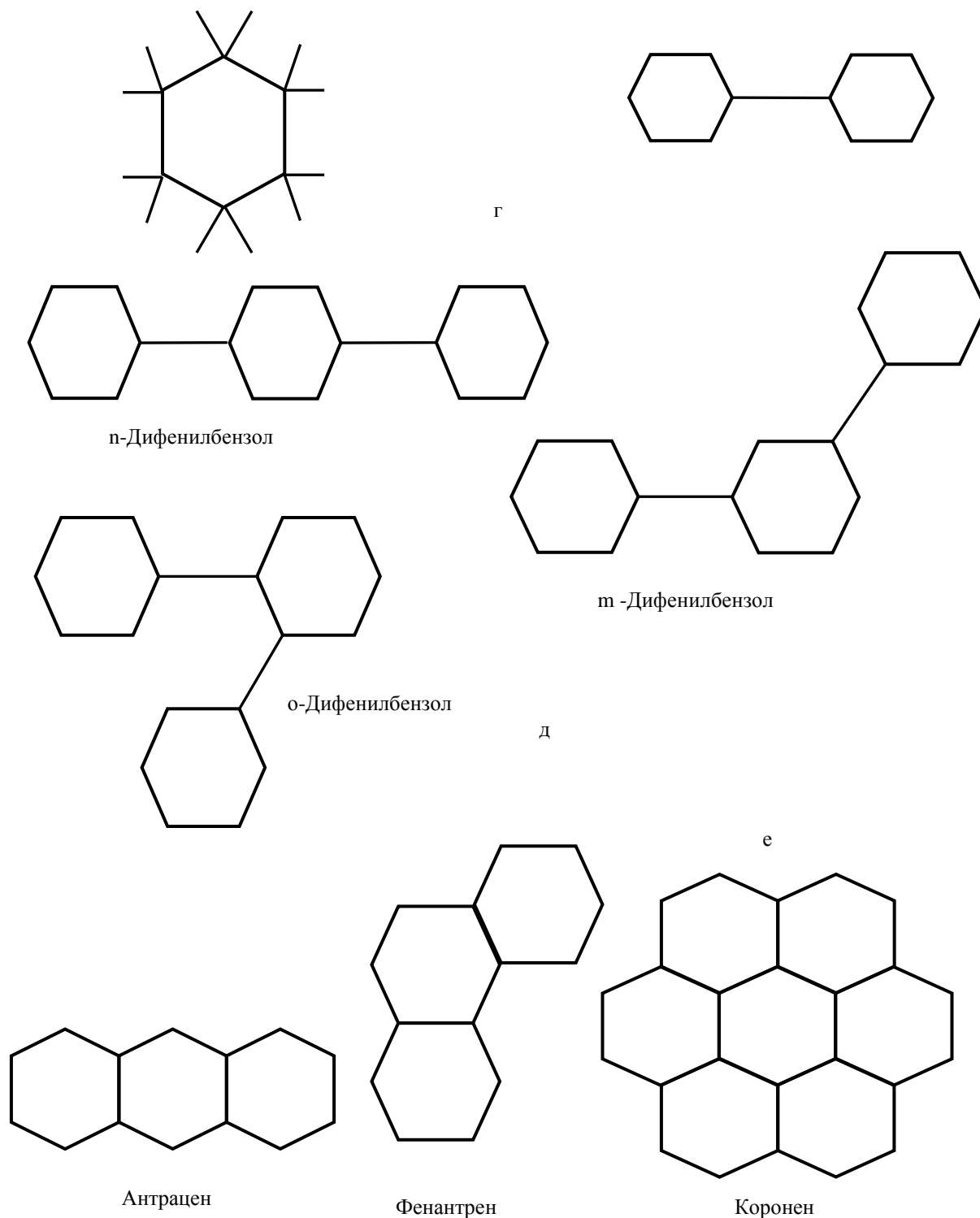


Рисунок 4 г-е – Некоторые типы молекулярных структур

Полициклические ароматические углеводороды имеют молекулярные графы, описание которых возможно в терминах шестичленных циклов. Смежными назовем два цикла графа, имеющих общее ребро. В соединениях полиароматических углеводородов в каждый шестичленный цикл смежен с не более чем двумя циклами, а каждая вершина принадлежит только двум циклам одновременно. Возможно, существование изомерных форм при числе шестичленных циклов больше двух, и молекулы антрацена и фенантрена являются мерами изомеров такого типа.

Молекулы, строение которых отвечает полиэдрам, содержат связанный элемент, а именно граф, который образован вершинами и ребрами правильного многогранника. У насыщенных углеводородов к такому типу относят молекулы тетраэдра, призмана и кубана.

Помимо этих простейших полиэдрических систем существуют молекулы с большим числом атомов в полиэдрическом каркасе. Тетраэдр, призмы и кубы можно отнести их к классу стерически напряженных углеводородов, потому что в их молекулах валентные углы значительно. Как показывает история науки, на границе различных областей знания могут происходить очень интересные явления. Несмотря на то, что химики и математики мыслят по-разному, в тех случаях, когда они взаимодействуют между собой, появляются красивые и нетривиальные результаты, что способствует развитию обеих наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Татевский В.М. Классическая теория строения молекул и квантовая механика. – М.: Химия, 1973. – 125 с.
- 2 Новиков Ф.А. Дискретная математика для программистов. – СПб.: Питер, 2001. – 304 с.
- 3 Берцун В.Н. Математическое моделирование на графах. – М., 2003. – 213с.
- 4 Емеличев В.А., Мельников О.И. и др. Лекции по теории графов. – М., 1990. – 384 с.
- 5 Нечепуренко М.И. и др. Алгоритмы и программы решения задач на графах и сетях. – Новосибирск: Наука, 1990. – 515 с.
- 6 Дистель Р. Теория графов. – Новосибирск: Изд-во Ин-та математики, 2002. – 336 с.

REFERENCES

- 1 Tatevsky V.M. Klassicheskaya teoriya stroeniya molekul i kvantovaya mehanika. – M.: Himiya, 1973. – 125 s.
- 2 Novikov F.A. Discretna y a matematika dlya programistov. – SPb.: Peter, 2001. – 304 s.
- 3 Bercun V.N. Matematicheskoe modelirovanie na grafah. – M., 2003. – 213s.
- 4 Emelichev V.A., Melnikov O.I. i dr. Lekcii po teorii grafov. – M., 1990. – 384 s.
- 5 Nechepurenko M.I. i dr. Algoritmi i programmy resheniy zadach na grafah i setyah. – Novosibirsk: Nauka, 1990. – 515 s.
- 6 Distel R. Theoriya grafov. – Novosibirsk: Izd-vo In-ta matematiki, 2002. – 336 s.

ТҮЙІН

Н.В.Третьякова,
М.С.Боқаева, ғылым магистрі
 Инновациялық Еуразия университеті (Павлодар қ.)

Заттар құрылымын классикалық теориясындағы граф теориясын қолдану

Зерттеу құрылымын зерттеу химияның негізгі міндеттерінің бірі болып табылады. Мәселе графикалық теорияның көмегімен шешілуі мүмкін, бұл біздің логикалық мәселемізді шешудің күтпеген жолын табуға мүмкіндік берді. Осылайша, біздің мақаламыздың мақсаты органикалық қосылыстардың молекулаларының құрылымдық формулаларын жасау үшін графиктер теориясын меңгеру болды. Химиялық реакцияларды болжау, атомдар мен молекулалардың құрылысы, конфигурациясы, изомерия және молекулалардың өзара әрекеттесуінің кванттық-механикалық негізі сияқты негізгі химиялық концепциялардың мәнін жүйелеу және зерттеу мүмкіндіктері, мұның барлығы химиялық графиктерді қолдану арқылы мүмкін болады. Граф теориясы органикалық қосылыстардың молекулаларының құрылымдық формулаларын құру проблемасына стандартты емес тәсілге жол береді.

Түйінді сөздер: баған шыңы, шеттері, дәрежесі, валенты, тізбек, көпір, цикл, ағаш, дәреже, изоморфизм, изомеризм.

RESUME

N.V. Tretyakova,
M.S. Bokayeva, Master of Science
 Innovative University of Eurasia (Pavlodar)

Application of graph theory in the classical theory of the structure of substances

The study of the structure of matter is one of the main tasks of chemistry. The problem can be solved with the help of graph theory, which allowed us to find an unexpected way to solve our logical problem. Thus, the aim of our article was to master the theory of graphs for constructing the structural formulas of organic

compounds. Prediction of chemical reactions, the possibility of systematization and study of the essence of basic chemical concepts, such as structure, configuration of atoms and molecules, confirmation, isomerism, and, undoubtedly, the quantum-mechanical basis of the interaction of molecules, all this is possible using chemical graphs. Graph theory allows a non-standard way to approach the problem of constructing the structural formulas of molecules of organic compounds.

Key words: *graph vertex, edges, degree, valence, chain, bridge, cycle, tree, rank, isomorphism, isomerism.*