

Л. Г. Евсеева, О. В. Кузьмин (Ангарск, АГТА, Иркутск, ИГУ). **Комбинаторная теория графов и молекулярные структуры.**

Имеется большое количество эмпирических данных, свидетельствующих о том, что многие свойства, особенно в сопряженных π -электронных системах, являются, в первую очередь, следствиями схемы связности атомов в молекуле. На этом основано большинство применений теории графов для изучения молекулярной структуры вещества. Теория графов является естественным языком при изучении указанных выше вопросов, поскольку в ней исследуются те свойства пространств, которые зависят лишь от «близости» элементов пространства и не зависят от таких геометрических характеристик, как расстояние и углы. Естественно сопоставить атомам в молекуле точки молекулярного пространства; в результате такие пространства состоят из конечного числа точек. В этом смысле теория графов обладает огромнейшими возможностями вследствие своей богатой комбинаторной структуры.

При применении графов для исследования молекулярной структуры возникает два ключевых вопроса, на которые должен быть дан ответ: 1) имеется ли естественный и однозначный способ сопоставления графа с любой данной молекулой? 2) если сопоставление может быть осуществлено, то как можно проанализировать структуру изучаемого графа, чтобы получить информацию о молекуле?

Ответ на первый вопрос является утвердительным и основывается на свойствах транзитивности ориентированных графов, тогда как ответ на второй вопрос основывается на выше упомянутых комбинаторных структурах графа.

Разумеется, существует ряд очень сложных и важных для химии вопросов, для которых не следует ожидать, что методология теории графов к ним применима.

1. Количественные характеристики графовой топологии: комбинаторика

Первый вопрос комбинаторики, относящийся к теории графов, — это вопрос о числе графов с заданными свойствами.

Любой полный граф G может быть представлен как объединение подграфов G_i : $G = G_1 \cup G_2 \cup G_3 \cup \dots$. Однако не все такие объединения различны. Если, скажем $G_1 \subset G_2$ или оба графа изоморфны, то G_1 может быть исключен из объединения без влияния на результат. В этом случае естественным образом встает вопрос о неизоморфных среди возможных подграфов. Это трудная задача, но она представляет для химиков особый интерес.

Задача определения мощности множества, заданного своими подмножествами, эффективно решается с привлечением принципа включения–исключения.

Рассмотрим соотношение между множествами полного помеченного графа G — $u(n)$ и такими его подмножествами, в которых есть висячие вершины — $x(n)$, для этого применим принцип включения–исключения. Мы должны включить в $u(n)$ графы, в которых есть хотя бы одна висячая вершина, исключить графы, в которых есть хотя бы две висячие вершины, включить графы, в которых есть хотя бы три висячие вершины, и так далее.

Учитывая, что $(n - k)$ связных вершин можно разместить в графе $(n - k)^{n-k}$ способами, (см. [1, с. 116; 2, с. 210]), соответствующие количества графов на каждом шаге процесса можно определить как $\sum_{k=1}^{n-3} (-1)^k (n - k)^{n-k} \binom{n}{k} x(n - k)$.

Тогда для числа $x(n)$ справедлива следующая формула:

$$x(n) = u(n) - \sum_{k=1}^{n-3} (-1)^k (n - k)^{n-k} \binom{n}{k} x(n - k),$$

или

$$u(n) = \sum_{k=0}^{n-3} (-1)^k (n - k)^{n-k} \binom{n}{k} x(n - k).$$

Используя взаимно обратные соотношения абелева типа (см. [3, с. 98]), можно записать

$$x(n) = \sum_{k=0}^{n-3} n^{k-1}(n-k) \binom{n}{k} u(n-k) = \sum_{k=0}^{n-3} n^k \binom{n-1}{k} u(n-k).$$

Отметим, что числа, аналогичные $u(n)$, получены в [4] при подсчете числа путей Мошкина.

Вычислительная стратегия расчета $x(n)$ состоит в использовании рекуррентной формулы для удаления из графа всех вершин степени, меньшей единицы, и затем нахождение результатов для полученного множества путей вследствие их объединения.

Результаты этого раздела показывают, что теория графов является естественным исчислением молекулярной топологии, для этого граф должен быть связным, а гомеоморфные структуры отразят стереоизомеры.

2. Молекулярные графы

Молекулярный граф — это граф с конечным числом помеченных направленных ребер и вершин. Молекулы, имеющие неизоморфные графы, классифицируются как структурные изомеры. Два различных соединения с одинаковыми молекулярными формулами и с одним и тем же химическим графом могут быть классифицированы как стереоизомеры.

Для углеводородных молекул связь теории графов с молекулярной структурой совсем простая, возникающая из транзитивных ориентаций любого связного графа.

Примером простейшей формы углеводородов являются n -алканы; однако обсуждение n -алканов по соображениям логики данного доклада будет отложено. Весьма близки к ним циклоалканы (графы G_n), которые можно получить (по крайней мере, концептуально) соединением концов соответствующих молекул n -алканов. Каждый алкильный радикал $C_n H_{2n+i}$ ($i = 0, 1$) будем идентифицировать графом при обычном соответствии с каждым углеродным атомом (вместе с любыми связанными водородными атомами), рассматриваемый как мономерное звено. В таком случае каждый алкильный радикал соответствует помеченному графу с вершинами степени три или меньше. Поскольку наши рассуждения основываются на представлении структуры в рамках метода валентных связей, все ограничения этой модели автоматически являются ограничениями и нашей.

Проводя рассуждения, аналогичные рассуждениям п. 1, и учитывая, что циклизация алканов начинается с циклопропана $C_3 H_6$, получаем следующий результат.

Утверждение. Число структурных изомеров углеводородов, идентифицируемых помеченным (n, n) -графом, равно $\eta(n)$:

$$\eta(n) = \sum_{k=0}^{n-3} n^k \binom{n-1}{k} u(n-k).$$

Для примера приведем изомеры, которые были рассчитаны для C_3 -, C_4 - и C_5 -циклических углеводородов: $C_3 H_6$ — циклопропан $|\eta(n)| = 1$, ему соответствует единственный изомер циклической формы; $C_4 H_8$ — циклобутан $|\eta(n)| = 15$, где три изомера соответствует непосредственно циклобутану (речь идет только о помеченных ядрах) и 12 — метилциклопропану; $C_5 H_{10}$ — циклопентан $|\eta(n)| = 162$, где 12 изомеров определяются непосредственно циклопентаном, 60 — метилциклобутаном и 90 — диметилпропаном с этилциклопропаном.

Таким образом, мощность графовой топологии $|\eta(n)|$ отражает некоторые аспекты сложной структуры. Возможно, что $|\eta(n)|$ относительно хорошо коррелирует с такими физическими свойствами, как теплота образования и температура кипения. Это не слишком удивительно, так как хорошо известно, что указанные свойства в значительной степени коррелируют с разветвленностью структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кофман А.* Введение в прикладную комбинаторику. М.: Наука, 1975, 480 с.
2. *Риордан Дж.* Комбинаторные тождества. М.: Наука, 1982, 255 с.
3. *Харари Ф.* Теория графов. М.: Мир, 1973, 300 с.
4. *Кузьмин О. В., Тюрнева Т. Г.* Некоторые свойства и перечислительные интерпретации чисел Моцкина. — В сб. трудов XII Байкальской международной конференции: Методы оптимизации и их приложения. Т. 5. Дискретная математика. Иркутск: ИрУ, 2001, с. 87–91.